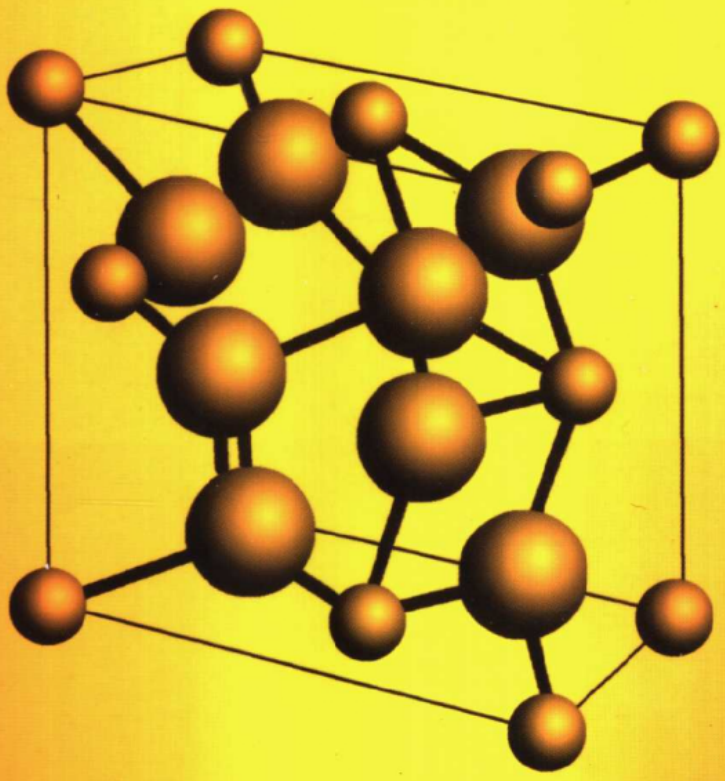
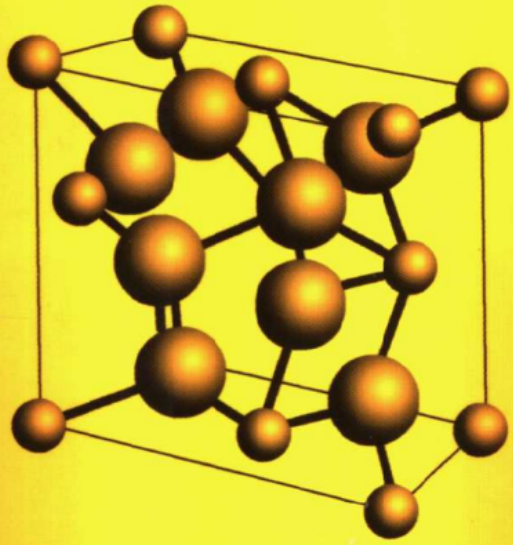


尹衍升　李嘉　著

氧化锆陶瓷及其复合材料

化学工业出版社



ISBN 7-5025-5096-8

9 787502 550967 >

ISBN 7-5025-5096-8/TQ·1893　定价：28.00元

销售分类建议：化工/材料/陶瓷

氧化锆陶瓷及其复合材料

尹衍升　李　嘉　著

化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

氧化锆陶瓷及其复合材料/尹衍升，李嘉著．—北京：化学工业出版社，2003.12
ISBN 7-5025-5096-8

Ⅰ.氧… Ⅱ.①尹…②李… Ⅲ.氧化锆陶瓷-陶瓷复合材料 Ⅳ.TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 000470 号

氧化锆陶瓷及其复合材料
尹衍升 李 嘉 著
责任编辑：叶铁林
文字编辑：耿景岩
责任校对：吴桂萍 马凤英
封面设计：于 兵
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
北京市彩桥印刷厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 242 千字
2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5096-8/TQ·1893
定 价：28.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

序

ZrO_2 相变增韧陶瓷及其相变增韧效应在改善陶瓷室温脆性方面具有划时代意义，其中，四方氧化锆陶瓷(TZP)和 ZrO_2 增韧 Al_2O_3(ZTA)是两类经典之作。近年来，利用金属间化合物对陶瓷进行增韧取得了较好的效果。Fe_3Al 金属间化合物具有长程有序的特殊结构，其高温强度、高温蠕变和抗氧化耐腐蚀性能优于大部分金属材料，韧性优于陶瓷材料，因此认为它是介于高温合金与陶瓷之间的一种新型高温结构材料。Fe_3Al 较 ZrO_2 高的韧性、与之相近的热膨胀系数、较高的热导率及金属间化合物所特有的在一定温度范围内强度随温度升高的特性，可望在补强增韧的同时改善 ZrO_2 的中低温抗热震性。同时，ZrO_2 可在一定程度上改善 Fe_3Al 的硬度和耐磨性，达到优势互补。目前，世界各工业发达国家均投入大量的人力与资金进行陶瓷及其复合材料的研究，我国也在国家自然科学基金、“863”等高技术研究发展计划中将金属间化合物及其陶瓷复合材料研究列入研究计划。同时，许多高等院校和科研单位相继为本科生、研究生开出了有关内容的课程。但是目前国内外尚未见到专门对金属间化合物/氧化锆陶瓷复合材料从成分、结构、制备、性能及其应用等方面进行系统论述的专著或教材，无论从新材料研究还是从教学需要来看，都急需一部有关该研究的专门论著。

该书作者尹衍升教授、李嘉博士等人结合多年来对金属间化合物和氧化锆陶瓷材料的研究，在对其晶体结构、制备工艺、物理和力学性能及其组织结构等方面进行了较系统探索的基础上完成了手稿，这也是他们对多年来研究成果的一个总结。

尹衍升教授是东南大学博士、大连理工大学博士后，现为中国

海洋大学材料学院院长，教授、博士生导师，先后获得国家发明二等奖1项、省部级奖励多项，享受国务院特殊津贴。

李嘉博士毕业于山东大学，现为济南大学材料学院副教授、山东大学博士后，多年从事氧化锆陶瓷及其复合材料研究和制备。先后在国内外著名刊物上发表相关论文20余篇，获得省级奖励2项、山东省科技进步二等奖1项、教育部科技进步二等奖1项。

该书作者既从事理论研究，又注重应用开发，因而该书具有重要的理论参考价值和应用指导价值，相信他们的著作会得到广大材料科技工作者的欢迎。祝愿作者再接再厉，取得更好的研究成果。

中国科学院院士、山东大学教授



2003年10月

前　言

TZP陶瓷具有较高的室温强度和韧性［强度最高可达1.5GPa，断裂韧性达15MPa·$m^{1/2}$（2.5mol Y_2O_3）］，其硬度、耐磨性和耐化学腐蚀性也较好，常应用于严酷环境和苛刻负载条件，如用做拉丝模、轴承、密封件和替代人骨，以及发动机活塞顶、气门机构中的凸轮、玻璃纤维和磁带的切刀等。但遗憾的是，除了陶瓷材料所固有的脆性之外，应力诱导相变对温度的敏感性导致高温下t-ZrO_2的稳定性增高，从而导致相变增韧失效，致使强度和韧性急剧下降，加之在低温环境下时效导致强度和韧性下降（低温老化）及较差的抗热震性能等缺点，大大削弱了其与传统金属材料竞争的优势，限制了TZP的规模开发和应用。目前国内外针对TZP的弱点采取了一系列措施，复合化是解决此问题的有效途径。然而作为陶瓷所固有的脆性以及随着温度升高相变增韧效应减小乃至消失所导致的强度和韧性下降，限制了其大规模应用。现代材料科学技术的发展，使金属、无机非金属和高分子材料之间的联系日益紧密，彼此之间通过不同方式进行复合，形成叠加或非线性等协同效用，给新材料的研究带来前所未有的发展机遇。金属间化合物/陶瓷基结构复合材料就是近年来迅速发展起来的一种新型复合材料，它的发展与金属间化合物和高技术陶瓷的发展密切相关。它不仅充分利用了金属间化合物比普通金属材料原子结合力强、高温强度高、耐腐蚀、抗氧化、弹性模量大、密度低等一系列优点，以及比陶瓷韧性高、比高温合金密度低的半陶瓷特性，而且还将陶瓷材料的坚硬、耐磨、耐高温、耐腐蚀、不老化等陶瓷的优良特性结合在一起，成为目前复合材料研究的热点之一。但是到目前为止，尚未见有从材料设计、制备、组织结构、力学性能及其相互关系等方面

系统介绍金属间化合物/氧化锆陶瓷基结构复合材料的专著与教材。因此无论从科研成果总结还是教学角度，编著这样一部《氧化锆陶瓷及其复合材料》都是很有必要的。本书在综述国内外金属间化合物与氧化锆陶瓷及其复合材料研究现状的基础上，从材料学的角度，分别阐述了铁铝金属间化合物与氧化锆陶瓷的结构、性能和特点，对该类复合材料的强韧化机制进行了分析总结。考虑到该类复合材料的研究尚属于一个较新的领域，有些研究有待深入，书中存在疏漏及不妥之处，敬请广大同行批评指正。

本书的主要研究工作是在国家自然科学基金（No.50242008）的资助下完成的，该书的出版得到化学工业出版社的精心指导和组织，在撰写期间得到中国科学院院士蒋民华教授、国家自然科学基金委员会材料二处高瑞平研究员的指导及教育部材料液态结构及其遗传性重点实验室和山东省工程陶瓷重点实验室同事们提供的多方面帮助和支持，在此一并表示衷心感谢！

尹衍升　李　嘉

2003 年 7 月于山东大学

目　　录

第 1 章　氧化锆陶瓷概述 …… 1
1.1　氧化锆陶瓷的类型、性能、特点及应用 …… 1
1.1.1　氧化锆增韧陶瓷 …… 7
1.1.2　部分稳定氧化锆 …… 8
1.1.3　四方氧化锆多晶体 …… 9
1.1.4　氧化锆超塑性陶瓷 …… 9
1.1.5　氧化锆传感器 …… 10
1.1.6　氧化锆高温发热体 …… 11
1.1.7　氧化锆离子导电材料 …… 12
1.1.8　ZrO_2 及 $Zr(HPO_4)_2$ 生物陶瓷 …… 12
1.1.9　氧化锆压电衬槽 …… 12
1.2　氧化锆陶瓷的组成与性能的关系 …… 13
1.2.1　氧化锆添加量对复合体基体的力学性能有显著影响 …… 13
1.2.2　ZrO_2 增韧陶瓷微观结构与断裂行为的关系 …… 14
1.3　氧化锆陶瓷的发展趋势及存在问题 …… 15
1.3.1　Y-TZP 陶瓷的缺陷 …… 15
1.3.2　改进措施 …… 20
1.3.3　氧化锆陶瓷的应用及发展趋势 …… 22
参考文献 …… 32
第 2 章　氧化锆陶瓷材料的结构与性能 …… 37
2.1　晶体结构 …… 37
2.2　晶体结合类型 …… 39
2.2.1　晶体的结合能 …… 40

2.2.2 陶瓷晶体结合的基本类型及特性…… 42
2.3 晶体的负电性…… 45
2.4 氧化锆陶瓷…… 46
2.4.1 单晶 ZrO_2 的晶体结构、多型体 …… 46
2.4.2 氧化锆陶瓷的性能和应用…… 48
参考文献 …… 49
第3章 氧化锆陶瓷制备工艺 …… 50
3.1 提炼氧化锆的方法…… 50
3.1.1 氯化和热分解法…… 50
3.1.2 碱金属氧化物分解法…… 50
3.1.3 石灰熔融法…… 50
3.1.4 等离子弧法…… 51
3.1.5 沉淀法…… 51
3.1.6 胶体法…… 52
3.1.7 水解法…… 53
3.1.8 喷雾热分解法…… 54
3.2 氧化锆陶瓷的粉料加工…… 55
3.2.1 氧化锆微细粉末的制备方法…… 57
3.2.2 微粉的干燥…… 67
3.3 氧化锆陶瓷的成型…… 69
3.4 氧化锆陶瓷的高温烧结过程中的热力学和动力学问题 …… 72
3.4.1 烧结初期的动力学特征…… 72
3.4.2 纳米陶瓷烧结特点…… 83
3.4.3 氧化锆的烧结工艺…… 87
3.5 氧化锆陶瓷的抗热震性及低温老化现象…… 89
3.5.1 氧化锆的抗热震性…… 89
3.5.2 氧化锆陶瓷的低温老化现象…… 93
3.6 氧化锆陶瓷的烧结体材料加工…… 97
3.7 材料专家系统设计 …… 103

参考文献 …… 105
第4章 氧化锆陶瓷复合材料 …… 108
4.1 氧化锆陶瓷复合材料的研究现状与发展趋势 …… 108
4.1.1 陶瓷材料的研究现状 …… 108
4.1.2 复合陶瓷的发展 …… 108
4.1.3 材料的剪裁与设计 …… 109
4.1.4 纳米陶瓷 …… 110
4.1.5 陶瓷基复合材料的强韧化研究 …… 112
4.1.6 陶瓷及其复合材料发展趋势 …… 115
4.1.7 金属间化合物/陶瓷基复合材料 …… 118
4.1.8 对金属间化合物/陶瓷复合材料 (I/CMC) 发展趋势的几点认识 …… 120
4.2 氧化锆陶瓷复合材料的研究方法 …… 121
4.2.1 材料性能预测与设计 …… 121
4.2.2 复合材料的相容性分析 …… 125
4.2.3 复合材料的制备与性能研究方法 …… 126
4.3 氧化锆/氧化铝陶瓷复合材料 …… 128
4.4 氧化锆/碳化硅陶瓷复合材料 …… 134
4.5 氧化锆/氮化硅陶瓷复合材料 …… 137
4.6 氧化锆/碳化钛陶瓷复合材料 …… 139
4.7 氧化锆/二硅化钼陶瓷复合材料 …… 140
4.8 氧化锆增韧补强羟基磷灰石生物陶瓷复合材料 …… 142
4.9 氧化锆增韧莫来石陶瓷复合材料 …… 143
参考文献 …… 146
第5章 铁铝金属间化合物氧化锆陶瓷复合材料 …… 149
5.1 复合材料的化学相容性与理论设计 …… 149
5.1.1 Fe-Al 金属间化合物的结构特点 …… 149
5.1.2 Fe-Al 金属间化合物用做陶瓷材料增韧相的可能性 … 150
5.1.3 Fe-Al 金属间化合物的性能 …… 152
5.1.4 Fe_3Al/ZrO_2 陶瓷复合材料的化学相容性预测 …… 159

5.2 Fe_3Al 的机械合金化合成制备 …… 169
5.2.1 MA 过程中 Fe-28Al 粉体的形貌与结构 …… 170
5.2.2 球磨过程的显微硬度 …… 175
5.2.3 低温退火过程中的有序转变 …… 177
5.2.4 热压烧结 Fe_3Al 块体材料的微观结构与力学性能 …… 182
5.3 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料致密化过程 …… 188
5.3.1 原料和烧结 …… 189
5.3.2 热压烧结致密化过程晶粒生长分析 …… 191
5.3.3 晶粒生长与相对密度的相互关系的分析 …… 195
5.3.4 热压过程的变形行为 …… 197
5.4 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的力学性能及微观结构 …… 203
5.4.1 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的力学性能 …… 205
5.4.2 复合材料的断裂模式 …… 208
5.4.3 复合材料的微观结构特点 …… 209
5.4.4 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的界面结构 …… 220
5.5 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的增韧机制 …… 229
5.5.1 试样制备与测试 …… 230
5.5.2 R 曲线的测定原理 …… 231
5.5.3 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的增韧机理分析 …… 233
5.5.4 R 曲线 …… 235
5.5.5 相变增韧和桥联增韧对韧性的贡献 …… 237
5.5.6 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料中闭合应力的计算 … 241
5.5.7 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料中残余应力对韧性的贡献 …… 244
5.5.8 “晶内型” ZrO_2、Al_2O_3 颗粒对 Fe_3Al 的弥散强化 …… 248
5.6 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的抗热震性能 …… 253
5.6.1 复合材料的抗热震性能 …… 255
5.6.2 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的抗热震参数的

评定 …… 256
5.6.3 R曲线行为对材料抗热震性能的影响 …… 257
5.6.4 压痕-淬冷法表征 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的抗热震性能 …… 259
5.6.5 用压痕-淬冷法表征抗热震性能的几点讨论 …… 262
附录…… 267
参考文献…… 268

第 1 章　氧化锆陶瓷概述

1.1　氧化锆陶瓷的类型、性能、特点及应用

50 多年前，ZrO_2 在工业上的应用远远没有开发出来，20 世纪 70 年代以后，世界范围内都致力于 ZrO_2 陶瓷的研究，原因是它在工程应用上显示出了比现代金属刚性件更优异的性能。

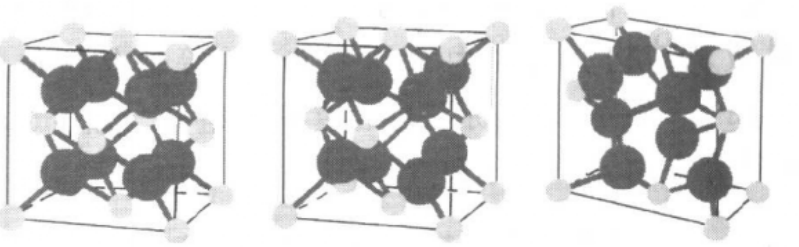
ZrO_2 陶瓷属于新型陶瓷，由于它具有十分优异的物理、化学性能，不仅在科研领域已经成为研究热点，而且在工业生产中也得到了广泛的应用，是耐火材料、高温结构材料和电子材料的重要原料。在各种金属氧化物陶瓷材料中，ZrO_2 的高温热稳定性、隔热性能最好，最适宜做陶瓷涂层和高温耐火制品；以 ZrO_2 为主要原料的锆英石基陶瓷颜料，是高级釉料的重要成分；ZrO_2 的热导率在常见的陶瓷材料中最低，而热膨胀系数又与金属材料较为接近，成为重要的结构陶瓷材料；特殊的晶体结构，使之成为重要的电子材料；ZrO_2 的相变增韧等特性，成为塑性陶瓷材料的宠儿；良好的机械性能和热物理性能，使它能够成为金属基复合材料中性能优异的增强相。目前在各种金属氧化物陶瓷中，ZrO_2 的重要作用仅次于 Al_2O_3。

自 Gupta 首次报道了四方氧化锆陶瓷（TZP）材料以来[1,2]，TZP 材料的研究一直方兴未艾。TZP 陶瓷是氧化锆增韧陶瓷（ZTC）中室温力学性能最高的一种材料，其强度和断裂韧性分别可高达 1.5GPa 和 15MPa·$m^{1/2}$[3]，其硬度、耐磨性和耐化学腐蚀性也较好，常被应用于严酷环境和苛刻负载条件，如用做拉丝模、轴承、密封件和替代人骨，以及发动机活塞顶、气门机构中的凸轮、玻璃纤维和磁带的切刀等[4]。但遗憾的是，TZP 材料除了具

有陶瓷材料所固有的脆性之外，由于应力诱导相变对温度的敏感性，使高温下 t-ZrO_2 的稳定性增高，导致相变增韧失效，致使材料的强度和韧性随温度上升而急剧下降[5]。加之在低温环境下时效处理导致强度和韧性下降（低温老化）[6]和较差的抗热震性能[7]等缺点，大大削弱了其与传统金属材料竞争的优势，限制了其的规模开发和应用。目前国内外针对 TZP 的弱点采取了一系列措施，如利用高模量高强度的晶须、颗粒及片晶与 TZP 进行复合[8~10]。这些措施虽在改善 TZP 材料中高温性能上取得了较好的效果，但往往伴随着室温力学性能的下降。寻求一种新的复合思路和方法，进一步改善 TZP 的综合性能，无疑对拓宽其应用领域，增加其与传统金属材料的竞争力具有重要意义。

高纯的氧化锆呈白色，较纯的 ZrO_2 呈黄色或灰色。ZrO_2 化学性能稳定，除硫酸和氢氟酸外，对酸、碱及碱熔体、玻璃熔体和熔融金属具有很好的稳定性。热导率低、热稳定性好（部分稳定 ZrO_2）及高温蠕变小是 ZrO_2 陶瓷的最主要特征。ZrO_2 陶瓷的热导率比其他陶瓷低得多。纯 ZrO_2 致密烧结体变形温度高达 2400～2500℃，一般工业纯 ZrO_2 生产的制品蠕变温度也达 2200℃。所以 ZrO_2 陶瓷是高温隔热及结构材料的理想材料。ZrO_2 陶瓷还具有极好的耐磨性，与 Al_2O_3 陶瓷相比，其磨损率为 0∶15（ZrO_2∶Al_2O_3）。此外，ZrO_2 陶瓷化学性能稳定，还与多数熔融金属不浸润。ZrO_2 熔点为 2715℃。ZrO_2 具有三种晶型：单斜、四方和立方，其密度分别为 5.65g·cm^{-3}、6.10g·cm^{-3}、6.27g·cm^{-3}。可见温度越高，密度越大。因此，在同样质量下，温度越低，体积越大。实际上，人们对 ZrO_2 并不陌生，早在 20 世纪 70 年代就被用来作熔化玻璃、冶炼钢铁等的耐火材料[12]，但用做结构材料则是在认识了 m→t 相变体积效应后的近 20 年的事[13,14]。

如图 1-1 所示，ZrO_2 共有三种晶型[15]，在高温段（>2370℃）为立方相，在中温段（1200～2370℃）为四方相，在低温段（<950℃）为单斜相。ZrO_2 的四方晶型相当于萤石结构沿着 C 轴伸长而变形的晶体结构，而单斜晶则为四方晶沿着 β 角偏转一个角度而成的。三种晶



(a) 立方晶 ($Fm\bar{3}m$)　(b) 四方晶 (P42/nmc)　(c) 单斜晶 ($P2_1/c$)

图 1-1　ZrO_2 的三种晶型及相应的空间群[15]

Fig. 1-1　Schematic representation of the three polymorphs of ZrO_2 and the corresponding space groups[15]

型的 ZrO_2 及含不同稳定剂的 ZrO_2 的晶格常数见表 1-1[16]。

表 1-1　三种晶型 ZrO_2 及含不同稳定剂的 ZrO_2 的晶格常数[16]

Tab. 1-1　Lattice parameters of the three polymorphs of ZrO_2 and various ZrO_2-based alloy systems[16]

材料类别	晶格参数						
	a_m	a_t	a_c	b_m	b_t	c_m	β
单斜	5.118	—	—	5.214	—	5.383	81.2
四方	—	5.148	—	—	5.269	—	—
立方	—	—	5.080	—	—	—	—
9.4Mg-PSZ	5.117	5.077	5.080	5.117	5.183	5.303	98.91
8.4Ca-PSZ	5.156	5.094	5.132	5.191	5.18	5.304	98.8
12Ce-TZP	5.193	5.132	—	5.204	5.228	5.362	98.8
4.5Y-PSZ	—	5.116	5.130	—	5.157	—	—
3Y-TZP	—	5.102	—	—	5.176	—	—

ZTC 陶瓷有三种典型组织[17]：① c-ZrO_2 相基体上弥散分布着 t-ZrO_2 的双组织，即 PSZ。② 细小的晶粒完全是 t-ZrO_2 相，即 TZP。③t-ZrO_2 相作为增韧相分散到其他陶瓷基体，如 ZTA。其中 TZP 是 ZTC 材料中室温力学性能最高的一种材料（其力学性能见表 1-2[18]），TZP 中又以 Y_2O_3 作为稳定剂的 Y-TZP 应用最为广泛。TZP 材料的制备以相图（图 1-2）作指导[19]，稳定剂 Y_2O_3 的含量在 1.75%～3.5%（摩尔分数）范围变化。t-ZrO_2 的含量取决

于组成、烧结温度和时间，一般在60%～100%之间变化。典型的TZP材料微观结构为粒径为0.5～2μm的等轴晶组成的均匀组织[20]（如图1-3所示）。当原料中含有异类组分（如SiO_2）时，在界面上往往存在由异类组分和Y_2O_3组成的玻璃相[17]。

表 1-2　TZP 材料典型的物理性能[18]

Tab. 1-2　Typical properties of TZP materials[18]

项　　目	Y-TZP	Ce-TZP
稳定剂含量(摩尔分数)/%	2～3	12～15
硬度/GPa	10～12	7～10
杨氏模量/GPa	140～200	140～200
弯曲强度/MPa	800～1300	500～800
断裂韧性/(MPa·$m^{1/2}$)	6～15	6～30
热膨胀系数/($10^{-6}K^{-1}$)	9.06～10.4	—
热导率/4.186W·cm^{-1}·K^{-1}	2～3.3	—

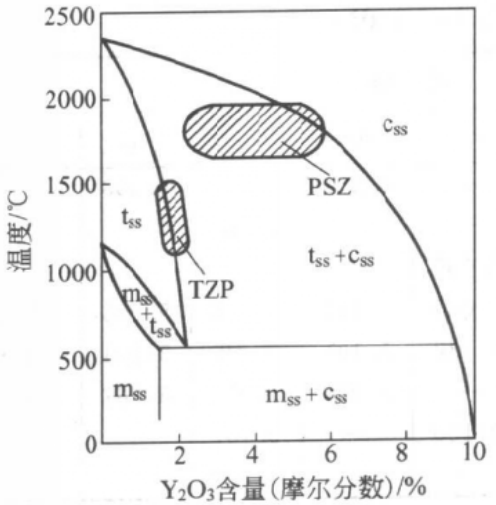


图 1-2　ZrO_2/Y_2O_3二元相图中富ZrO_2部分（图中阴影部分为商品工程陶瓷）的组成[19]

Fig. 1-2　ZrO_2-rich sections of the phase diagrams of ZrO_2-Y_2O_3 (Shaded areas indicate the compositions most commonly used for commercial engineering ceramics)[19]

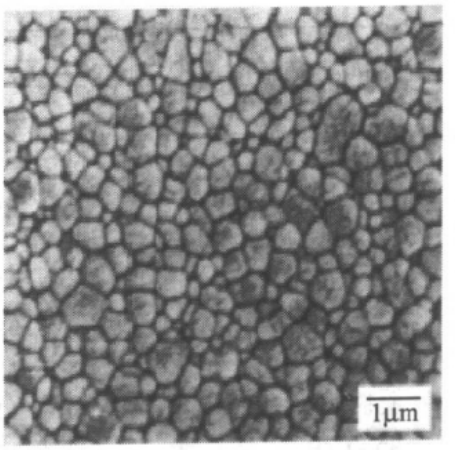


图 1-3　典型 2.5Y-TZP 的微观结构（1400℃烧结）[20]

Fig. 1-3　Typical microstructures of 2.5Y-TZP sintering at 1400℃[20]

Y-TZP 力学性能与稳定剂 Y_2O_3 的含量及 t-ZrO_2 的晶粒尺寸及微观结构密切相关[21~24]，两者通过影响 t-ZrO_2 的可相变能力和相变区高度 h，造成了不同 Y_2O_3 的含量及 t-ZrO_2 的晶粒尺寸的 TZP 材料之间的性能差异。通过对晶粒尺寸、稳定剂含量的控制可获得较好的力学性能。稳定剂 Y_2O_3 含量是影响相变临界尺寸的主要因素，相变临界尺寸随着 Y_2O_3 含量的降低而降低，当 Y_2O_3 含量低于 2mol 时，材料以 m-ZrO_2 相为主，当 Y_2O_3 含量在 2%～3%（摩尔分数）之间时，则以 t-ZrO_2 相为主，临界晶粒尺寸在 1.0μm 左右，材料强度的峰值出现在 2.5%～3%（摩尔分数）之间，韧性峰值则在 2%（摩尔分数）Y_2O_3 左右。当稳定剂含量一定时，TZP 中决定相变增韧程度大小的可相变的 t-ZrO_2 的体积分数取决于晶粒尺寸。如图 1-4 所示，随着晶粒尺寸增大，可相变的 t-ZrO_2 体积分数增大，材料的断裂韧性随之增大[22]。由此可见，晶粒尺寸较小（尤其是小于 100nm）的细晶 Y-TZP，由于t-ZrO_2 过于稳定，相变增韧效应下降，往往导致较低的断裂韧性。针对此问题，降低 TZP 中稳定剂 Y_2O_3 的含量，以降低相变临界尺寸，断裂韧性可达 17MPa · $m^{1/2}$[25]。此外，D. Casellas[26] 通过对 Y-TZP 材料在 1650℃ 热处理，得到 Y-TZP/PSZ 双相组织，稳定至室温的 t-ZrO_2 的晶粒尺寸最大可达 4μm，相变高度和可相变体积分数显著提高。

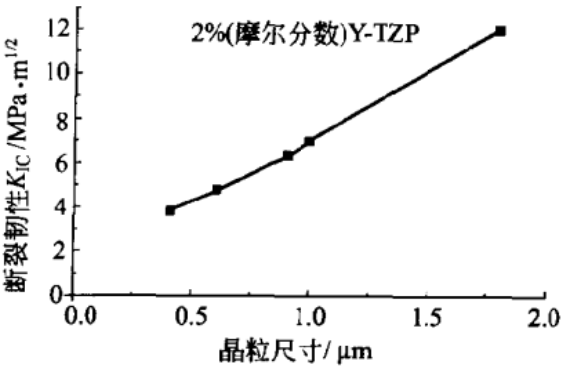


图 1-4　2Y-TZP 的晶粒尺寸与断裂韧性的关系[22]

Fig. 1-4　The fractured toughness of 2Y-TZP as a function of the mean grain size[22]

TZP 材料中晶粒的增韧机制与晶粒尺寸密切相关，当 TZP 材料的晶粒尺寸存在一定的分布范围时，不同尺寸的晶粒将起到不同的增韧作用，低于临界晶粒尺寸 d_c 的晶粒冷却到室温仍为 t 相，由于 t 相的稳定性随着粒径的减小而增大，因此对于小于 d_c 的晶粒是否发生 t→m 相变还存在着临界尺寸 d_1，只有当 $d_1<d<d_c$ 的晶粒在应力作用下发生相变，起到增韧作用，当晶粒尺寸大于 d_c，冷却到室温时已相变为 m 相，这部分晶粒将不发生相变增韧的作用，而起到显微裂纹韧化和残余应力韧化的作用[27]。利用 ZrO_2 的相变增韧、残余应力增韧及微裂纹增韧效应，ZrO_2 被广泛用于增韧其他陶瓷和脆性金属间化合物[28~32]。通过淬冷的方法不能使高温四方晶型保持至室温。单斜氧化锆呈各向异性膨胀，沿 a、c 轴方向膨胀明显，沿 b 轴方向膨胀不明显，转化时品格参数变化很大。升温时，单斜—四方晶型材料有明显收缩，反之呈明显膨胀，体积变化效应约 5%～7%。单斜—四方晶型正向转化开始于 1170℃，反向转化开始于 800～1000℃。它与晶格中自由能、应变能及可与 ZrO_2 形成固溶体的加入物的组成有关。近年来发现在应力诱导作用下可引起 ZrO_2 的单斜—四方晶型的变化，并由此可大大改善脆性陶瓷材料的韧性，使工程陶瓷的研究和开发进入崭新的阶段。ZrO_2 的热膨胀系数较高，常温下为 (5×10^{-6})～$(6\times10^{-6})℃^{-1}$，1500℃时达 (11×10^{-6})～$(11.5\times10^{-6})℃^{-1}$。$ZrO_2$ 的热导率极低，20～1000℃时其热导率为 1.51～2.2W/（m·K）。ZrO_2 的比热容 $c_p=57.8+16.7\times10^{-3}kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}ZrO_2$ 在常温时为良好的绝缘体，电阻率高达 $10^{13}\Omega\cdot m$，但在 1000℃以上，将成为离子导电体[69]。

ZrO_2 的相变属于马氏体相变。由于 ZrO_2 陶瓷中粒度分布不同，约束差异以及结合键全部断开、品格重新排列都需要时间，因此，晶型转变实际上是在一个温度范围内和一段时间内完成的，同时，升温和降温的转变点也并不一致。转变时的体积变化可以证明这点（如图 1-5）。

由于 ZrO_2 由单斜相向四方相的晶型转变有 7%～9%的体积变化，

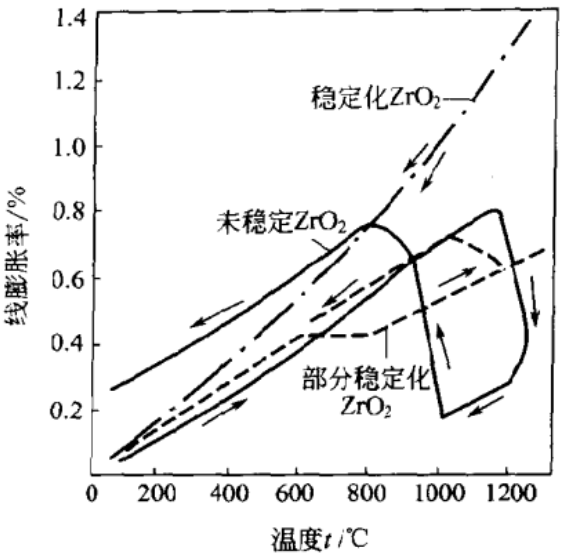


图 1-5　ZrO_2 陶瓷晶型转变

Fig. 1-5　Crystal type transforming of ZrO_2

所以未经稳定化处理的 ZrO_2 粉就无法制得制品。所谓稳定化处理，就是在 ZrO_2 中加入 Y^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ce^{4+} 等离子半径与 Zr^{4+} 离子半径相差小于12%的阳离子（通常以相应的氧化物形式加入）。这些阳离子可以置换氧离子形成置换固溶体，从而阻止晶型的转变。稳定剂加入量一般为：MgO 16%～26%（摩尔分数），CaO 15%～29%（摩尔分数），Y_2O_2 7%～40%（摩尔分数），CeO_3＞13%（摩尔分数）。稳定剂可以单独加入，也可以混合加入。工艺可以采用电熔合成法、高温烧结合成法或其他方法[69]。

1.1.1　氧化锆增韧陶瓷

由于氧化锆的熔点高达 2700℃，耐热性、耐蚀性优良，热导率在常见的陶瓷材料中最低（$\lambda=16.8 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$），热膨胀系数又最大（$10^{-6}K^{-1}$），与金属材料较为接近。完全稳定化氧化锆（FSZ）易产生较高的热应力，但部分稳定氧化锆（PSZ）具有强度高，脆性低，较高的断裂韧性，被认为是发动机上最有前途的陶瓷材料。美国康明斯公司已有该种产品面世，日本也有许多用 ZrO_2 陶瓷制造的发动机部件。目前使用得最多的含氧化锆陶瓷系

列是：氧化锆增韧氧化铝（ZTA）；部分稳定氧化锆（PSZ）；四方氧化锆多晶体（TZP）。这三种陶瓷都具有高的强度和良好的韧性。优良的性能起源于四方氧化锆经受应力诱导相变转变为单斜相相变，该相变同时伴有体积膨胀，这种现象称为相变增韧。相变增韧 ZrO_2 陶瓷是一种极有发展前途的新型结构陶瓷，其主要是利用 ZrO_2 相变特性来提高陶瓷材料的断裂韧性和抗弯强度，使其具有优良的力学性能，低的热导率和良好的抗热震性。它还可以用来显著提高脆性材料的韧性和强度，是复合材料和复合陶瓷中重要的增韧剂。近 10 年来，具有各种性能的公认陶瓷和以 ZrO_2 为相变增韧物质的复合陶瓷迅速发展，在工业和科学技术的许多领域获得了日益广泛的应用。与此同时，有关 ZrO_2 相变的研究也受到了学术界的普遍重视，在固态相变研究领域中占据了仅次于金属的重要地位。

陶瓷材料具有优异的耐磨性、耐蚀性和高温性能，但是由于陶瓷固有的脆性，限制了其实际应用范围，因此，改善陶瓷材料的脆性，增大强度以提高其在实际应用中的可靠性，成为其能够广泛应用的关键。围绕改善陶瓷材料的脆性和提高陶瓷材料的强度，近年来各国学者提出广各种 ZrO_2 的增韧补强机理，制备出各种高性能的陶瓷材料[10]。

1.1.2 部分稳定氧化锆

部分稳定 ZrO_2 具有良好的热稳定性，粉粒活性也好，有利于烧结。全稳定的纯氧化锆陶瓷具有良好的弹性和增韧性能，可改善陶瓷材料的脆性弱点。如用传统方法或氯化物溶解法制备的 ZrO_2 掺和 5%CaO 进行稳定，组织中含有立方相氧化锆基体晶粒、非常细小的品内亚稳四方相粒子及单斜氧化锆粒子，其中的单斜氧化锆粒子具有两种形貌——粗大的孪晶界粒子和细的但仍具有孪晶特征的晶内粒子。四方相在应力诱导下转变为单斜相的相变使该材料呈现出优良的机械性能。有几种工艺途径可获得这种组织，并可减小粒子尺寸。生产过程中要严格控制氧化镁（或其他稳定剂）的含量，且要使用高纯氧化镁原材料。要获得正确的显微组织，则需要

高温（1700℃）和仔细退火。生产部分稳定氧化锆陶瓷，可以使用预先稳定的粉料，也可在烧结工艺中将单斜氧化锆和稳定剂一起烧而得到。

1.1.3 四方氧化锆多晶体

这种陶瓷材料的晶粒很小，为了使亚稳的四方相保留下来，必须采用超细、高纯的氧化锆粉体，且要准确控制 Y_2O_3 含量，烧结工艺中要采用低的温度（1400℃）。四方氧化锆陶瓷（TZP）通过相变增韧具有很高的强度和断裂韧性，但在中高温下由于相变增韧作用的逐渐消失，力学性能迅速下降。在 TZP 基体中加入第二相粒子成为复合材料，是提高 TZP 韧性和高温力学性能的有效方法。

Y-TZP 即为含钇的多晶四方 ZrO_2。它具有高强度、高断裂韧性、高耐磨等优良的机械性能，但是在 200～300℃下即产生强度“退化”现象，这主要由于四方—单斜的转化，而造成大量的微小裂纹所致。前面已经论及四方—单斜随温度变化可以引起相变外，与四方相的颗料大小也密切相关，随着颗粒变小，相变强度也随之降低。颗粒大小低于一定程度，温度即使降低至室温或更低温度下也不会相变，所以为了防止其相变发生，只有减少颗粒尺寸才能保持 TZP 的高性能。Y-T 双晶粒尺寸必须小于 1μm，对 Ce-TZP 一般控制在小于 6～9μm。随着工艺的不同，其强度也不同。Y-TZP 采取常压、热压和等静压烧结三种工艺，其室温抗弯强度分别为 1000～1300MPa，1500～1700MPa，2500MPa[45]。

1.1.4 氧化锆超塑性陶瓷

对于金属等塑性材料，可以采用高效率、低成本的塑性加工，但对脆性的陶瓷来说，则很难进行塑性加工。1975 年加维（Garvie）等制成 ZrO_2 相变增韧陶瓷材料，发现了陶瓷的“超塑性现象”。通过控制配料和烧结，获得均匀的微细晶粒烧结体，实现微细晶粒的超塑性，将会替代 Al_2O_3 等陶瓷材料，用做耐磨材料，例如机械密封件、球磨介质、陶瓷轴承、金属挤压模具、内燃机零部件等，目前已在石油、采矿和机械制造等工业部门中大量应用，促进了结构陶瓷材料的更新换代。此外，由于具有很高的断裂韧

性，还可用于制作日用刀具和高尔夫球棒击球块等体育用品。

陶瓷材料要具有超塑性，必须具有下列四个基本条件，即晶粒尺寸要细小（0.3～0.5μm 以下），晶粒属等轴晶系，变形时结构稳定，在一定的应变速率和温度范围内。ZrO_2 陶瓷基本上符合这些原则。对于 Y-TZP，其压缩变形真实应变为－1.5%，拉伸应变达 200%～300%。20%（质量分数）Al_2O_3-TZP 复合体，其压缩变形真实应变为－1.8%，拉伸应变则为 200%。根据近期研究，影响其超塑性的主要因素有下列几个方面：

（1）晶粒大小　晶粒越细，晶界面积越大，产生塑性变形就越大。

（2）温度　在压力恒定下，应变速率随着温度提高而增加。

（3）应变速率大小　尤其在拉伸变形时，较低的应变速率（如 $1.02\times10^{-4}s^{-1}$）可获大于 200%的拉伸变形，因为应变速率过大，在晶界处易形成空洞等，以致造成过早的断裂。

（4）空洞大小　要保持较低的应变速率，以抑制空洞的生成。

超塑性 ZrO_2 陶瓷主要用于发动机中活塞环，随着研究的深入，其应用前景是广阔的。ZrO_2 材料高温下具有导电性，其晶体结构存在氧离子缺位的特性，可制成各种功能元件，目前主要有下列几个方面。

1.1.5　氧化锆传感器

传感器是当今科技发展中的热门领域，它通过晶体的特殊性能（如压电性、铁电性、电光性、电声性等）获得某种特殊的应用。对于锆质材料，主要用于制作电子陶瓷器件，应用较广的是氧化锆固体电解质陶瓷和锆钛酸铅，即 PZT 压电陶瓷。

立方相氧化锆具有萤石型结构，略偏离于理想结构。在单位晶胞中，Zr^{4+} 位于氧八面体的中心，O^{2-} 位于锆四面体的中心。由于萤石结构中的氧八面体空隙仅有一半被 Zr^{4+} 占据，尚有大量的八面体空隙存在，这种松弛结构有利于 O^{2-} 的扩散和迁移，导致公认固体电解质的导电能力较强，特别是搀入稳定剂后，由于氧化锆萤石结构中固溶体的形成以及晶格内氧空位的大量存在，形成了良好

的氧离子导电性。目前，掺入 Y_2O_3 的氧化锆测氧传感器已在许多工作分析过程中作为氧定量分析的基本手段，检测范围可从百万分之几到常量。

锆钛酸铅[Pb(ZrTi)]O_3 固溶体因其具有的特殊性质，这些年来的应用不断增加。这类材料的压电效应与它们所具有的钙钛矿型晶体结构有关。每一个阳离子有 12 个最靠近的 O^{2-} 相伴随，而每一个 Zr^{4+} 或 Ti^{4+} 在八面体配位上又有 6 个 O^{2-}，Pb^{2+} 和 O^{2-} 形成了立方晶格。Pb^{2+} 大，在晶体结构中伸展。在这种情况下，品格（八面体位置）上的 Z^{4+} 处于亚稳定状态。然而，对于这一平衡的配置来说，有一最小能位。当这种不对称性与高电荷数结合在一起时，便产生了一个电偶极子。居里点温度以上，材料属立方晶系，Z^{4+} 处于平衡位置上。冷却时，四方体结构变得稳定，且有一固定的偶极子存在。此偶极子在冷却至居里温度以下时施以几千伏的电压，试样便老化了，此工艺称为“相化”。

由于晶体有一固有的随意取向（使之产生偶极子），而压电陶瓷晶体中又只允许有确定的偶极子取向，因此在电场中完善的偶极子排布是不可能的。然而，电位差使之有可能获得最佳的排列。极化以后，静电偶极子使材料具有增大其压电性能的永久特性。若外力施于陶瓷上，使之产生压缩或拉伸变形，则此变化便使偶极子产生一磁矩，这样，便有电压施于陶瓷上。在陶瓷表面上施加一定电压时，陶瓷表面上也会发生尺寸变化，这一转变是确实存在的。只有当施以适当的压应力时才能产生有效的电压，即 0.25MPa 产生 125V 电动势。

PZT 陶瓷具有机电耦合系数大，压电系数大，居里温度高等特点，并且可以通过变更组分使其物理性能在很大范围内调整，以满足多种不同的需要。目前，PZT 基压电陶瓷在军事上和国民经济中的应用范围之广，品种之多，达到了不胜枚举的程度。

1.1.6 氧化锆高温发热体

ZrO_2 室温电阻极高，电阻率高达 $10^{13}\ \Omega \cdot cm$，当温度升至 600℃时即可导电，具有导体的性能，目前已成功地用于 2000℃以

上氧化气氛下的发热元件及其设备中。磁流体发电的电极材料也在积极的研究之中。

1.1.7 氧化锆离子导电材料

目前主要用于800～1000℃燃料电池的隔膜材料，起到传递离子的功能，也可用于制作空气中或钢水中氧含量的测试传感元件，测氧范围为0～25%，精度±0.2氧量。该氧量计具有灵敏度高、测量范围宽、响应快、精度高、稳定性好等优点，在许多领域已经取代传统的测氧装置。研究较多的体系是ZrO_2/CaO、ZrO_2/Y_2O_3、ZrO_2/CeO_2等，以Se_2O_2，MgO等作稳定剂也有不少报道。不同的外加剂，由于电价和阳离子半径不同，氧离子激活能和迁移数也不同，因而影响着它的电导率，所以仍需要进一步摸清它们之间的关系。日本Toray公司制备氧量计ZrO_2元件及耐磨剪刀等，已经实现生产连续化。

1.1.8 ZrO_2及$Zr(HPO_4)_2$生物陶瓷

日本已将ZrO_2制成牙齿的整形材料，此外还发展了磷酸锆陶瓷取代有机化合物的离子交换树脂，作为一种新型的生物材料，主要用于肾脏透析中的铵交换体。磷酸锆主要分非结晶型的盐和结晶型（结晶水不定）两类化合物。作离子交换体用的主要是α-磷酸锆[$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$]，属单斜晶系，层状结构，可容纳多种离子。磷酸锆具有低的热膨胀系数（室温～100℃为$2.5\times10^{-6}℃^{-1}$），添加一定的外加剂可制成具有一定强度的低膨胀陶瓷，用于各种陶瓷加热器、热保护管、热交换器及其他高温部件等。

1.1.9 氧化锆压电衬槽

以ZrO_2作为主要成分，可制备成PZT（锆钛酸铅），PLZT（锆铁酸铅）等压电材料，在超声、水声及各种蜂鸣器等压电元件制备中，起到重要的作用。东索公司开发的三个系列烧结氧化锆产品[46]，由于工艺过程复杂些，它们的体积密度比其他陶瓷材料大，但比铁小一些，就抗折强度来说，显示出良好性能，尽管其维氏硬度较小。

这类材料的热膨胀系数也比其他陶瓷材料大，其数值与铁的热

膨胀系数相近，这一点使得它们与金属的胀缩匹配成为可能。这类材料的断裂韧性的确比其他陶瓷材料好，这使得用它们生产切削刀具成为可能，如刀、剪等，而这些工具用其他陶瓷材料来制造是不可能的。东索公司具备各种陶瓷材料的成型手段，当然也包括泥浆浇注法。首先，将一定的悬浮剂、胶黏剂和水与粉料混合，然后用球磨在一定时间内将混合料研磨，用此种方法得到的悬浮液通常称为泥浆。泥浆经真空除气后，注入多孔模型。当泥浆中大部分水分被模型吸收后，生坯就可出模了。生坯在800℃下干燥和修整，经1500℃烧结后，制品就可进行机加工处理了。

泥浆浇注成型法被认为是相当经济的方法，因为它不需要大的设备投资，而且只需一次成型就可获得形状复杂的生坯。再者，此法还适于批量生产形状各异的产品。

1.2 氧化锆陶瓷的组成与性能的关系

1.2.1 氧化锆添加量对复合体基体的力学性能有显著影响

攻克陶瓷材料的脆性一直是利用现代技术研究陶瓷的热点。其中部分稳定 ZrO_2（partially stabled zirconia，PSZ）陶瓷是研究较多且最有成效的相变增韧陶瓷；另外，近年来发展起来的纳米陶瓷更为引人注目，其高韧性和低温超塑性变形能力已被实验所证实，成为攻克陶瓷材料脆性新的战略性途径。ZrO_2 引入基体的含量与其对于材料力学性能的提高有何关系，是决定氧化锆相变增韧效果的关键问题。

ZrO_2 增韧陶瓷（zirconia toughened ceramics，ZTC）的显微结构类型有以下三类：部分稳定 ZrO_2 类（PSZ）、四方 ZrO_2 多晶类（TZP）及弥散 ZrO_2 陶瓷类（DZC）。钨粉体材料属于 DZC，处于氧化铝基质中的 ZrO_2 晶粒，相变后体积膨胀的晶格切变会受到基质的弹性束缚作用，使四方相 ZrO_2 可保留至室温或更低温度，当受束缚的四方晶周围有微裂纹产生，或由于外部应力使束缚力解除，则会发生四方 ZrO_2 晶向单斜相的转变，这也就是四方 ZrO_2 应力诱导相变的过程。ZrO_2 的热膨胀系数比 Al_2O_3 基体大，

材料从高温到低温的冷却过程中，ZrO_2 比 Al_2O_3 的收缩量大，所以 ZrO_2 含量越高，基体对每个 ZrO_2 颗粒的约束力越小，导致 ZrO_2 的冷却过程中容易转变成单斜晶相。另外随着 ZrO_2 含量的增加及晶粒尺寸增大，四方相的稳定性降低，也更容易向单斜相转变。当 ZrO_2 中加入稳定剂 Y_2O_3 以后，将减小四方相与单斜相的化学自由能差的绝对值，导致 t→m 相变难以进行。在各种材料中总有一部分四方相在应力作用下不能发生马氏体转变，这部分四方相称为稳定四方相或称不可相变的四方相（t）。有文献报道，当 ZrO_2 含量小于 45%时，断裂韧性（K_{IC}）及抗弯强度均随 ZrO_2 含量的增加而提高的趋势是一致的，且认为 ZrO_2 的相对含量应大于 15%，才会对基质性能有所影响。但另一方面，若 ZrO_2 的相对含量过高（超过 48%）时，则会因晶粒聚集而引起断裂韧性下降，实验值低于计算值。

1.2.2 ZrO_2 增韧陶瓷微观结构与断裂行为的关系

由于构成陶瓷的粒子或原子是由离子键和共价键结合起来的，所以陶瓷按其物质结构的本质来说强度应该是很高的。但陶瓷内部气孔、杂质、微裂纹等大量缺陷的存在，导致在外力作用下在缺陷处往往产生应力集中，使陶瓷的强度远较理想状态低。陶瓷的力学性能在很大程度上取决于其各种显微结构的变化，特别是作为结构敏感参数的断裂能，其不仅与材料的组成、显微结构有关，而且与材料的制备工艺过程密切相关。因此探索显微结构参数与工艺、性能间的内在联系，严格控制、改善制备工艺条件以达到材料显微结构的目的，已成为提高陶瓷材料性能的有效途径。通过研究复合陶瓷的断裂微观过程，以期建立断面特征、组织、性能之间的内在联系以便指导材料的制备。裂纹的扩展总是沿着应力场的薄弱环节（即平行于压应力轴、垂直于张应力轴的方向）进行的，即使压应力区不可避免，也会沿着压应力最小的路径扩展。有研究通过透射电镜观察发现，相变增韧材料的断口为沿晶与穿晶混合型，而晶内型纳米复合陶瓷材料的断口以穿晶断裂为主。对于材料断裂方式改变的原因有两种解释：一种是纳米复合陶瓷材料的晶界强度并未增

强，且由于其晶粒强度远远弱于单相陶瓷晶粒的强度，而导致裂纹向晶粒内扩展；另一种是纳米复合陶瓷材料的晶界强度显著增强，阻止了裂纹的沿晶断裂，迫使裂纹从晶粒内穿过。但稍作分析便不难看出，第一种假设纳米复合陶瓷材料中裂纹穿晶断裂所消耗的能量必然低于单相陶瓷中沿晶断裂所消耗的能量，其结果是导致纳米复合陶瓷材料的力学性能低于单相陶瓷，而这与已发表的大量文献和本研究的结果不相符，故笔者认为纳米复合陶瓷力学性能的提高与其晶界强度的增强相关。

1.3 氧化锆陶瓷的发展趋势及存在问题[47~49]

陶瓷材料在应用中的致命弱点是其脆性，因此，近年来增韧氧化锆陶瓷（ZTC）被给予了更多的关注。ZTC 材料通常用于制作模具、研磨介质、切削刀具等。4 年来，东索（Tosoh）公司生产各种氧化锆粉料，并一直在开发烧结氧化锆产品。

ZrO_2 的相变有体积变化和形状改变，通常出现剪切形变。新相与旧相共用的界面保持严格的位向关系等等。在 1000℃左右发生的四方—单斜相变，体积膨胀 3%～7%，纯度高的 ZrO_2 材料更明显。如果用此种变体来制瓷，其瓷易碎。由于此相变具有与陶瓷生产过程相适应的合适的相变温度和适中的体积变化，因此，要考虑用于稳定相的稳定剂的种类与剂量的加入，至今尚无另一种合适的材料取代它。由于体积膨胀产生裂纹，因此，一般说制造纯氧化锆烧结体是困难的。

1.3.1 Y-TZP 陶瓷的缺陷

1.3.1.1 中、高温力学性能下降

应力诱导相变对温度的敏感性导致 t-ZrO_2 的稳定性随温度升高而增高，相变增韧失效，致使强度和韧性急剧下降，这一缺陷使 TZP 在中高温环境下的应用受到限制。复合化是解决此问题的有效途径。所选增韧相主要为高强度、高模量的晶须、片晶、纤维及颗粒，其中最早尝试的是 SiC_w 晶须，这类复合材料的强度和断裂韧性取决于 t-ZrO_2 的稳定程度、晶须含量和性能以及晶须/基体界

面的结合强度[8,33,34]。适当控制稳定剂 Y_2O_3 的含量，并选择性能优良的晶须，有效控制残余热应力和界面结合力［如在 SiC_w 晶须表面进行 Al_2O_3、莫来石涂层处理，可使 15%（体积分数）SiC_w/TZP 复合材料的室温强度由无涂层的 700MPa 分别提高至 1000MPa 和 1450MPa[35]］，能使复合材料中晶须补强与相变增韧产生协同增韧的效果，提高增韧补强效果。在这类复合材料中，晶须增韧主要机制为裂纹偏转、晶须桥联、界面解离、晶须拔出以及应力按模量转移等[36]。晶须在产生以上增韧作用的同时，还将和相变增韧发生协同作用，晶须的桥联增韧和裂纹偏转增韧将延长裂纹扩展长度，使可相变体积分数增大，同时相变增韧产生的体积膨胀加强了晶须/基体界面结合，有利于载荷转移效应的实现[37]。利用 SiC 晶须与 TZP 复合虽然取得了较好的效果，但由于 SiC 和 TZP 的热失配在基体中产生较大的应力，使室温强度下降，加之晶须的毒性及在基体中的分散不均匀，使这种方法受到了一定的限制。于是，人们尝试用高强度、高弹性模量的刚性颗粒如 SiC、Al_2O_3 等用于与 TZP 复合。Ding[38] 通过对 20%（体积分数）SiC_p/Y-TZP 复合材料的微观结构及力学性能的研究发现，尽管由于 SiC 的较低的热膨胀系数和较高的弹性模量降低了 t-ZrO_2 的可相变体积分数，削弱了相变效应，但 SiC 颗粒对裂纹的偏转效应使材料的韧性提高。在 1000℃ 时单相 Y-TZP 的强度只有室温强度的 13%，而 SiC_p/Y-TZP 的强度是室温强度的 31%，比 Y-TZP 高出一倍以上[39]。Lee DY[40] 报道了由 Al_2O_3 颗粒与由 Nb_2O_5 和 Y_2O_3 共同稳定的 TZP 组成的复合材料，由于 Y-Nb 在 t-ZrO_2 内作类重石结构的有序排列，

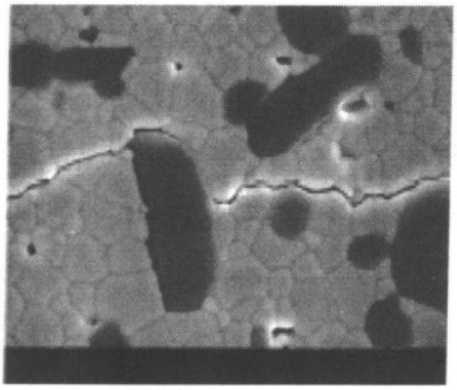


图 1-6 （Y，Nb)-TZP/20%（体积分数）Al_2O_3 复合材料中 Al_2O_3 对裂纹的桥联作用[40]

Fig. 1-6 Crack bridging of Al_2O_3 particle in (Y, Nb)-TZP/20vol% Al_2O_3 composites[40]

使 t-ZrO_2 晶格内应力得以释放，t-ZrO_2 表现出较好的低温稳定性，从而有效抑制了材料的低温老化，同时又由于 Al_2O_3 的裂纹偏转和桥联效应（见图 1-6），使材料的断裂韧性明显提高，复合材料表现出更明显的裂纹扩展阻力曲线（R 曲线）行为。

利用 SiC、Al_2O_3 片晶与 Y-TZP 复合使材料的韧性得到改善[9,10]，裂纹偏转是片晶的主要增韧机制。研究表明，要使裂纹偏转机制发挥更大的效应，要求片晶尺寸大于基体颗粒尺寸，界面结合强度小于片晶强度[41]。但遗憾的是，由于 Al_2O_3 与基体之间的热失配在基体中产生径向拉应力，使材料的强度下降，如 5%（体积分数）Al_2O_3 片晶/3Y-TZP 复合材料的片晶的强度只有 3Y-TZP 材料的 50%左右[9,42]。20 世纪 90 年代以来，纳米复合陶瓷的兴起为结构陶瓷注入了新的活力。Bamba[43]研究了纳米 SiC 颗粒对 3Y-TZP 性能的影响，结果表明，纳米 SiC 颗粒的加入使复合材料的强度和韧性同时提高，这是由高弹性模量的纳米 SiC 的裂纹偏转效应及由于热膨胀系数的差异引起的残余热应力导致相变效应增加的共同作用所致。但遗憾的是随着 SiC 含量的增高，复合材料的烧结致密化程度下降，需要在较高的温度下完成致密化［当 SiC 含量为 20%（体积分数）时，烧结温度为 1750℃］，从而使 SiC 颗粒迅速长大不再为纳米级。Chen X M[44]等另辟蹊径，利用 $Sr_2Nb_2O_7$ 对 3Y-TZP 进行增韧，其研究发现，尽管复合材料中可相变 t-ZrO_2 的体积分数为 0，但 $Sr_2Nb_2O_7$ 第二相颗粒的压电效应及畴壁运动引起的能量转换和消耗使复合材料的室温韧性由单相 3Y-TZP 的 6.0MPa·$m^{1/2}$ 提高至 12.0MPa·$m^{1/2}$。综上所述，SiC、Al_2O_3 是目前广泛采用的用于改善 Y-TZP 高温性能的材料。但由于 SiC、Al_2O_3 与 TZP 基体的热失配使材料的室温强度下降，TZP 的室温力学性能优势得不到充分发挥（见表 1-3）。因此在考虑化合相容性的前提下，寻求一种与 TZP 热膨胀系数接近的增韧补强相无疑是解决此问题的有效途径。

1.3.1.2 抗热震性能较低

大的热膨胀系数和低热导率使 Y-TZP 在热震作用过程中产生

表 1-3 TZP 复合材料的力学性能

Tab. 1-3 Mechanical properties of TZP composites

材料类别	加工工艺	室温抗弯强度/MPa	高温抗弯强度/MPa	断裂韧性/(MPa·$m^{1/2}$)	参考文献
3Y-TZP	PLS	1040	—	10.7	[45]
3Y-TZP	H. P.	1570	480(600℃),212(1000℃)	—	[45]
2.2Y-TZP/10%(体积分数) SiC_w	H. P.	1130	—	19.1	[34]
3Y-TZP/15%(体积分数)SiC_w	H. P.	700	300(1000℃)	—	[35]
3Y-TZP/15%(体积分数) SiC_w(莫来石涂层)	H. P.	1450	450(1000℃)	—	[35]
3Y-TZP/15%(体积分数) SiC_w(Al_2O_3 涂层)	H. P.	1000	350(1000℃)	—	[35]
2Y-TZP	H. P.	1286	—	4.7	[38]
2Y-TZP/20%(体积分数)SiC_p	H. P.	850	—	7.8	[38]
Y-TZP/15%(体积分数)SiC_p	H. P	1120	850(500℃),650(800℃)	—	[46]
2.5Y-TZP	H. P.	1430	180(1000℃)	—	[47]
2.5Y-TZP/20%(体积分数)SiC_p	H. P.	1200	400(1000℃)	—	[47]
3Y-TZP/20%(体积分数)SiC_n	H. P.	1500	—	5.6	[48]
3Y-TZP/10%(体积分数)SiC_p	H. P.	500	—	5.1	[48]
(Y, Nb)-TZP/20%(体积分数)Al_2O_3	H. P.	910	—	8.4	[40]
3Y-TZP/1%(摩尔分数) $Sr_2Nb_2O_7$	PLS	—	—	13	[44]
3Y-TZP/$BaTiO_3$	PLS	—	—	5.3	[49]

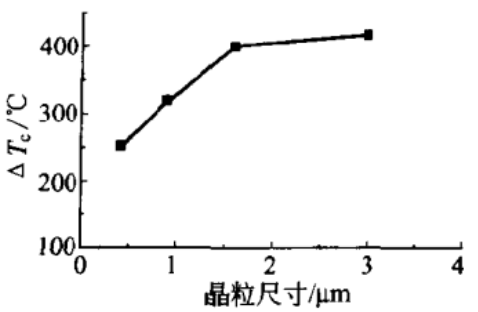


图 1-7 2Y-TZP 晶粒尺寸与临界热震温差的关系[52]

Fig. 1-7 Grain-size dependence of the critical quenching temperature difference for 2Y-TZP[52]

较大的热应力，加之在此过程由相变引起的表面微裂纹，使材料具有较低的抗热震性能，目前针对此点所采取的措施主要基于以下两种思路：一是用高热导率、低热膨胀系数、高强度、高韧性的复合相降低热震过程中的热应力以提高抗热震能力，如用 SiC 和 Al_2O_3 晶须和颗粒[50]；二是改善 TZP 材料微观结构，增大相变增韧效应，提高热震

过程裂纹扩展阻力以提高材料的临界热震温差 ΔT_c，达到提高抗热震性能的目的[51,52]。图 1-7 为 2Y-TZP 材料晶粒尺寸与临界热震温差 ΔT_c 的关系，由图可见，随着晶粒尺寸的增大，相变增韧效应增大导致 ΔT_c 增大。

1.3.1.3 低温老化

Y-TZP 材料具有优异的室温强度和韧性，但在低温潮湿环境下发生低温老化（LTP）大大限制了它的应用。Kobayashi 首次报道 Y-TZP 的 LTP 现象：在 250℃潮湿环境下，由于材料的表面向内部发生 t→m 相变，产生体积膨胀从而引发微裂纹和宏观裂纹，最终引起材料强度的下降[53]。随后，大量文献报道了产生 LTP 的微观机制[54~57]。图 1-8 为 2Y-TZP 材料在 200～350℃空气中时效

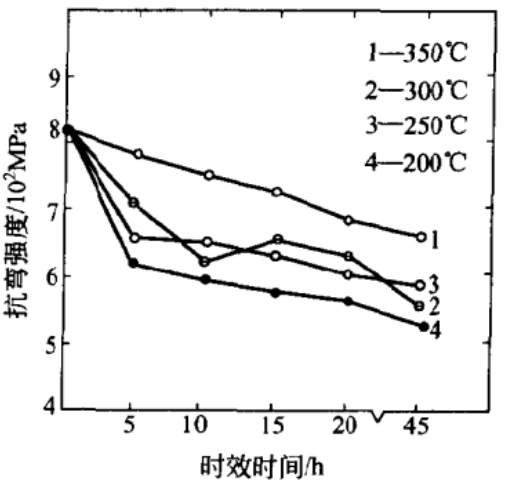


图 1-8 2Y-TZP 在不同温度下时效处理时抗弯强度与时效时间的关系曲线[58]

Fig. 1-8 Changes of the flexural strength with time for hot-pressed 2mol% Y-TZP specimens aged at different temperatures[58]

时抗弯强度随时效时间变化的关系曲线[58]。LTP 的主要特征为：

① t→m 相变的进程在 200～300℃最为迅速。

② 水和水汽将加速 t→m 相变的进行。

③ t→m 相变一般由表面向内部进行。

④ 高的稳定剂含量和细晶结构有利于抑制 t→m 相变。

几种不同的模型解释 LTP 的产生机理：①化学反应机制。Lange 认为由于 Y(OH)微晶的形成，稳定剂 Y_2O_3 含量减少，使 t 相发生相变[56]。②化学应力诱发机制。M. Yoshimura 提出，水热条件下 OH^- 比 O^{2-} 迁移要快，易在材料表面形成 Zr—OH 和 Y—OH 键，产生应力集中，使 t 相失稳，发生 t→m 相变[59]。③机械应力诱发老化机制。S. Schma 认为由于水和水汽使 t 相周围的应力状态发生改变，使 t 相的稳定性遭到破坏，发生 t→m 相变[60]。

针对 Y-TZP 的 LTP，目前主要采取以下几方面措施：① 控制 TZP 材料的晶粒尺寸和稳定剂的含量。研究发现，通过控制烧结体中的晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸和增加 Y_2O_3 稳定剂的含量可有效地减弱和抑制老化[61~64]。但过度地增加 Y_2O_3 的含量必将增加 t-ZrO_2 的稳定性，导致材料常温性能的降低。② 加入氧化物作为稳定剂及加入高弹性模量第二相颗粒。H. Tsubakino[65] 报道在 Y-TZP中加入一定量的 Al_2O_3 可抑制老化，同时材料的抗弯强度、断裂韧性也有一定提高，其原因为 Al_2O_3 弥散相阻碍了四方 ZrO_2 晶粒的长大，并且起到了颗粒增强的作用，有效阻止了老化由表面向内部的扩展。Nb_2O_5 和 Y_2O_3 共同稳定的 TZP 中 t 相稳定性提高，在 100～400℃退火处理未出现 t→m 相变[66~68]。③ 表面抗老化措施[15]。将 3Y-TZP 烧结体在 N_2 中进行热处理，在材料的表面形成氮离子稳定的表面层，而材料的内部几乎未受影响，有效地防止了老化；通过对 Y-TZP 表面进行稳定化热处理，使表面重结晶来提高晶粒的稳定性；在表面增加稳定剂 Y_2O_3 的含量，在表面形成稳定的立方 ZrO_2，以阻止 LTD 向内部深入。总的来说，由于 LTP 的抑制是通过增加 t 相的稳定性实现的，t 相稳定性的提高往往带来相变增韧效应的失效，使材料力学性能下降，因此目前尚未有较理想的解决办法。

1.3.2 改进措施

为了避免晶相转化，常用方法有化学稳定化、物理稳定化、完

全稳定化、部分稳定化、借助于微裂纹形成相变增强法、应力诱导相交增强法等。目前常用的方法为化学稳定化处理。它是将具有阳离子半径与 Zr^{4+} 相近的氧化物加入到 ZrO_2 中，使其形成置换型固溶体，使高温晶相在常温时稳定。最常用的稳定剂有在氧化铝中掺入诸如 MgO、CaO 和 Y_2O_3 之类的稳定剂。当掺入 Y_2O_3 后，ZrO_2 表现出许多非常优越的性能。适当的 ZrO_2 可以抑制 ZrO_2 晶态转化时的微裂纹效应，并保持立方晶和四方晶高温相在室温下是亚稳的。

（1）化学稳定作用　适当的添加剂是 Ca、Mg、Y 和其他稀土元素的氧化物中的一种或几种。清华大学材料系最近发现碳、氨对 ZrO_2 也有稳定作用。这些氧化物离子半径与 Zr^{4+} 离子半径尺寸相当，稳定作用的发生就是在高温烧结时这些氧化物离子进入到 ZrO_2 晶格中并取代 Zr^{4+}，电荷的补偿由氧的空位来完成。主晶格中失去离子的空位数量增加，并实现了电子和氧的传导，这是 ZrO_2 的一个重要特性。由于稳定剂数量的不同而出现了部分稳定和完全稳定的差别，理论上只有四方晶相和立方晶相成分具有完全稳定作用，这样的材料具有线性热膨胀特性。

（2）物理稳定作用　当 ZrO_2 粒子的四方晶相向单斜晶相转变，部分地或全部被周围的基质相切断时，便得到了物理的稳定作用。基质形成的机械稳定和紧密结构，几乎完全抑制了 ZrO_2 晶体的体积膨胀，因此四方晶相保持了亚稳定状态。PSZ 含有四方晶相时，被认为是增韧 ZrO_2。四方 ZrO_2 多晶体可以通过烧结含有两个相（四方相和立方相）的 ZrO_2 细粉料来制备。在此，只有当晶粒尺寸不超过临界值时，四方 ZrO_2 才能作为介稳定相在室温下存在。就 ZTC 陶瓷材料而言，其断裂韧性可以通过降低其裂纹尖端的应力密集度的机理来增加，此时，额外能量的吸收是利用四方晶相向单斜晶相转化的机制来完成的。一般认为，ZTC 材料的增韧可以通过各种机理来实现。例如：存在于裂纹附近的四方 ZrO_2 晶粒通过裂纹尖端的应力集中转化为单斜型结构。因此，断裂韧性的增加是通过应力诱发的相变来吸收应力的结果。断裂韧性随着

Y_2O_3 含量的降低而增加。这种关系类似于因应力诱发相变而出现的单斜相的数量与 Y_2O_3 含量的关系。断裂韧性在很大程度上依赖于四方相转化为单斜相的数量，并且可以看出是随着四方相应力诱发相变量的增加而增加。温度升高到 400℃时，强度显著降低，到 800℃抗折强度仅有 300～350Pa。强度的降低是由于诱发相变增韧的应力减少所致。3Y-PSZ 具有优良的性能，但是随着温度的升高，其强度显著降低。加入 Al_2O_3 是改善纯 Y-PSZ 高温强度的方法之一，这是因为随着温度的升高，Al_2O_3 强度的降低不像 ZrO_2 那么多，因此，Al_2O_3-Y-PSZ 复合体比 Y-PSZ 显示出更加优异的性能。热等静压法是制备这些材料所采用的主要技术，这种方法在提高 Y-PSZ 的强度方面非常有效。

1.3.3 氧化锆陶瓷的应用及发展趋势

1.3.3.1 氧化锆粉末在涂料中的应用

高温下工作的结构件通常采用耐热合金，但随着工作温度的不断升高，金属材料已经无法满足要求，只能使用耐热性、隔热性好的陶瓷粉末制成的绝热涂层。很显然，表面涂层技术是材料表面改性技术中非常有前途的一个分支，但由于涂层与基体之间存在一个性能突变的界面，尤其是膨胀系数相差较大，难以得到足够的结合强度。而且在高温状态内外温差较大的使用环境中，界面处由于变形的不协调将会产生很大的热应力，从而引起涂层的剥落，导致改性材料的性能丧失。因此，陶瓷涂层材料应该选用热导率低（隔热效果好），热膨胀系数与基体金属尽量接近的涂料，这样就消除了金属和陶瓷由于物性参数的巨大差异而在材料内部产生的热应力界面，涂层的结合性能就比较牢靠了。常见材料的热膨胀系数见表 1-4。制备陶瓷涂料保护层的方法很多，有物理真空镀膜（PVD）、沉淀化学气相法（CVD）、PVD＋CVD、等离子体喷涂、高温火焰热喷涂、超音速喷涂、粉末冶金、自蔓延高温合成法（SHS）等。比较常用和理想的是等离子体喷涂、高温火焰喷涂、超音速喷涂。

表 1-4 常见材料的热膨胀系数

Tab. 1-4 Thermal expansion confficient of conventional materials

材料名称	热膨胀系数 $a/10^{-4}K^{-1}$	材料名称	热膨胀系数 $a/10^{-4}K^{-1}$
低碳钢	11.3～11.6	ZrO_2	10.5～10.9
灰口铸铁	9.2～11.8	SiC	4.3～4.8
铝合金	约 20	B_4C	4.8
铜合金	17～20	$3Al_2O_3 \cdot SiO_2$	5.13
Al_2O_3	8.1	Si_3N_4	3.30～4.30

1.3.3.2 ZrO_2 粉末在釉料中的应用

釉料是以石英、长石、硼砂、黏土等为原料，制成粉末，加水调制后涂在陶瓷半成品的表面，经烧制后能够发出玻璃光泽，增加陶瓷的机械强度和绝缘性能，而且可以根据需要调制成各种颜色。锆英石基陶瓷颜料是高级釉料的重要成分，它由 ZrO_2 细粉和 SiO_2 细粉，加入发色化合物而制成。最常见的如锆铁，常用蓝绿色 $FeSO_4 \cdot xH_2O$ 另加入矿化剂 NF、NaCl 等。该种颜料发色性能强，颜色鲜艳，具有良好的高温稳定性，适应能力强，可以和各种釉料配合，制成彩釉，目前使用面很广。各种不同颜色的锆英石颜料能按任意比例互相混合，形成许多中间色调。ZrO_2 细粉越细（达到纳米级），其色泽、性能越好。市场销售的高级彩釉陶瓷制品，都离不开 ZrO_2 细粉。

1.3.3.3 ZrO_2 粉末在耐火材料中的应用

锆质耐火材料包括 ZrO_2 制品、锆英石砖、锆莫来石砖、锆刚玉砖等，都是性能优异的耐火材料。其抗渣性能强，热导率随温度的升高而降低，荷重软化点高，耐磨强度大，热震稳定性好，已成为各个工业领域中的重要材料。随着冶金工业中连铸和真空脱气技术的发展，锆英石耐火制品的应用越来越广泛。例如 ZrO_2 制品，它的耐火性能特别好，使用温度可达到 2500℃，在氧化或还原气氛中都很稳定，对许多金属溶液和熔渣的抗侵蚀性能很强，而且，ZrO_2 制品在高温 1000℃以上时具有导电性。50 多年以前，ZrO_2 在工业应用上仍然默默无闻。近 20 年来，由于

稳定氧化锆陶瓷的出现而在工程应用上显示出了取代金属刚性零部件的巨大工业态势，获得了一些重要发展。以 MgO 稳定的 ZrO_2 陶瓷材料具有很高的耐磨性能，除用于制造刀具、泵的叶片及计算机支架等部件外，在传统的陶瓷工业中也有着广泛的用途。众所周知，陶瓷制品上的铁点之类缺陷是废品损失中最大的一项，其原因系由于陶瓷生产的整个工艺几乎都靠机械来完成，而即使是用最耐磨的高级冶金制造的部件也不可避免地要受到陶瓷泥料的磨损。现在，陶瓷生产中这一长期困扰人们的问题由于 TZP 陶瓷的开发而有了从根本上解决的希望。下述陶瓷机械零部件已经得到了应用。

（1）分散与研磨介质　工作过程中，分散与研磨介质主要受到机械磨损作用，因而可用耐磨性优良的 MgO 或 Y_2O_3 稳定的 PSZ 陶瓷材料来制造。由于这种材料的体密度高、耐磨损、抗化学腐蚀，故不但具有很好的研磨作用，而且对产物的污染也最少。这种研磨介质除用于研磨高级陶瓷粉料外，还用于研磨色剂及高保真度的录像磁带粉料等方面，与致密的氧化锆研磨介质相比，可缩短研磨时间一半，而磨耗损失则降低了 1/3，通常，ZrO_2 研磨体的尺寸为 Φ10～15mm，分散介质的球径为 0.8～2mm。

（2）喷嘴　无论高技术陶瓷，还是传统陶瓷生产中已越来越多地采用喷雾干燥法来制取流动性好，颗粒尺寸分布范围窄的粉料。为使每批粉料的组成和规定的特性稳定，喷雾干燥的工艺过程也必须稳定。因此，喷嘴需有特别好的耐磨性与耐底蚀性。用 TZP 陶瓷制成的喷嘴可满足这一严格要求，其使用寿命较碳化钨（WC）喷嘴高 5 倍。不仅如此，还用 TZP 陶瓷制造的喷釉用的喷嘴、杆件等在不断增加的自动施釉线上取代了 WC 及不锈钢制品；HP（热压）喷沙嘴在去除卫生陶瓷表面的装饰缺陷上也得到了应用，虽然其成本较 Al_2O_3 陶瓷喷嘴高 3 倍，但有效使用寿命却提高了 26 倍，故综合效益好。

（3）超细磨机的偏心片　安装在磨机轴上的 ZrO_2 陶瓷偏心片，其作用是搅动研磨介质和翻动物料，并对物料有研磨作用，这

种连续式球磨机已用于超细锆基颜料的研磨上了。达到细度要求的物料通过磨机内表面的细缝进行分级，否则留在磨机内进一步研磨，直至达到细度要求。

（4）泥浆泵的球阀及阀座　目前，用 TZP 陶瓷制成的球阀及阀座已用于传统陶瓷机械及其他工业领域的机械（如水力喷射切割与水力清洗机等）上去了，它们能经受液压系统很高的工作压力（35MPa），固体浓度的泥浆磨损及液体介质的侵蚀，从而成功地取代了镀铬的钢球阀及聚合物阀座，避免了阀件被腐蚀而经常出现的堵塞现象。

（5）压制模具　用 TZP 陶瓷制成的压模及内衬较用 WC 或工具钢制成的制品有更好的耐磨性。不仅如此，其内衬与压模表面所具有的极好的粗糙度有助于减小压制与脱模时的摩擦力，并改善了坯体接触面的粗糙度、完整性、尺寸准确性。

（6）切削刀具　由于 TZP 陶瓷的强度与韧性高及极细的颗粒结构，使得制成的刀具的使用寿命较普通钢刀具高 20 余倍，因而在许多坯件的加工得到了应用。例如，在卫生陶瓷的生产中用这种环形刀具加工浴盆生坯上的排放水孔，孔的尺寸精度比普通刀具高。

（7）氧敏元件及燃料电池用的固件电解质　纯 ZrO_2 是良好的绝缘体，常温电阻率高达 $10^{15}\Omega\cdot cm$。加入稳定剂后，其电导率明显提高，且随着温度的升温而增大。所以，全稳定的 ZrO_2 陶瓷是一种高温阳离子导体。这是因为：当以二价或三价的金属离子取代 Zr^{4+} 以后便产生了氧空值，晶格上的氧离子便通过空位而移动，导致氧离子导电过程发生。据此可用以测定环境的氧离子浓度，这种可测的氧离子导电性的起始温度高于 650℃，以此制造的氧敏元件主要为一只用 CaO 或 Y_2O_3 全稳定的 ZrO_2 瓷管，管子的一端是封闭的，其内外表面涂铂保护层，管内有一热电偶，并充以参比空气（含有 20.9%的氧气）。若将其安装在隧道窑内，这种能连续工作的氧敏感元件已越来越多地用在窑炉烧成工艺控制上了。当可燃气体中的氧含量过高时会浪费燃料，过低时又对制品的质量及环保有

不利影响，且窑衬将会受到过早的损坏。不仅如此，它们更多地用在汽车上，以控制发动机汽缸的燃油比，达到充分燃烧的目的。图1-9是此应用的实例。

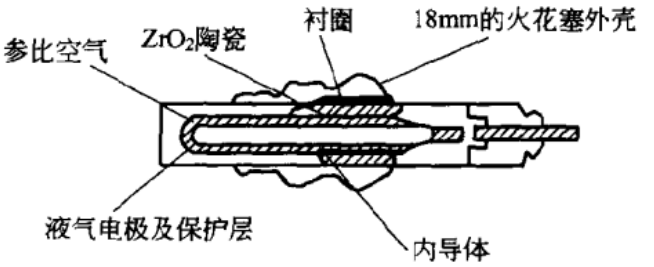


图 1-9　内燃机用的 ZrO_2 氧敏元件示意

Fig. 1-9　Sketch of ZrO_2 sensor element used in internal-combustion engine

ZrO_2 陶瓷固体电解质的潜在应用是制造燃料电池的重要候选材料。当今，能源是各国研究得最多的课题之一。在固态氧燃料电池中，用 ZrO_2 陶瓷材料作电解质的可能性非常大，这是一种用常规燃料氢或碳氢化合物与氧反应所释放出来的能量直接转化为电能的新技术。固态氧燃料电池要求使用的固态电解质有一定的断裂韧性、温度稳定性和抗周期性疲劳的能力，具体要求是：这种 ZrO_2 陶瓷管、板或薄片应有 800MPa 的断裂应力，且在 1000℃下的工作寿命应超过 3000h，燃料转换成电能的效率应高于 60%。对于 ZrO_2 陶瓷而言，这是一个最大的潜在发展领域，它对新能源的产生，化学反应过程及催化剂技术的发展都有很大的影响。

(8) 感应加热管　大多数加热元件在空气中使用的最高工作温度决定于它的抗氧化性，普通金属加热元件为 1300℃，超级铬铝锚耐热钢元件可达 1600℃。PSZ 陶瓷在 1000℃以上开始导电，故可用做电阻加热元件。由于金属导体难以与 ZrO_2 陶瓷联结，所以采用感应加热技术的方式，即在 ZrO_2 陶瓷管上装一感应线圈，先用常规的金属加热元件或石墨棒使其预热到 1000℃，以达到电子导体的反应温度，然后 ZrO_2 管即可用做高级感应器了（50～60Hz 或 100Hz）。这种感应炉的短期工作温度可达 2300℃，1800℃下的

使用寿命高于1000h。

（9）高级耐火材料　ZrO_2 质耐火材料在冶金工业上的应用已有几十年的历史了，最初用以制造烧炼一些难熔金属的坩埚，因为它无法用氧化铝或氧化镁质坩埚熔制，而需使 MgO、CaO 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷坩埚，但因其烧结密度和强度都不太高，以致无法在随后发展的炼铸技术中使用。目前，CaO 全稳定的 ZrO_2 多孔坩埚已用于熔制高温用的贵金属，其他材质还包括1100℃能产生可逆转晶的纯的单斜晶 ZrO_2 及具有特殊耐热冲击的，用 MgO 稳定的氧化铬。

由于用 CaO 或 MgO 稳定的 ZrO_2 基陶瓷窑具耐高温、高温强度高、化学惰性好，现已大量用于烧制高纯度的 ZrO_2 材料及电子陶瓷元件（包括电容器及钛酸钡基或铅钛酸锡基电阻器），因为烧制这类高性能陶瓷制品时对窑具的化学惰性要求特别高。此外，为了保证供叠装用的电子陶瓷片具有很好的机械稳定性和水平度，需用 ZrO_2 陶瓷片进行装烧。还有，为了烧制一些特殊用的分散介质，往往使用 ZrO_2 基坩埚装烧。

用部分稳定的 ZrO_2 材料做窑炉的内衬，可使其工作温度高于1800℃，根据筑炉需要制成各种形状的舌头砖、槽口，根据火焰喷射形状制成的烧嘴也都得到了应用，它们不仅可以熔制 SiO_2 之类侵蚀性很强的石英玻璃及金属熔液（ZrO_2 仅被硅酸盐熔体及金属熔液稍稍润湿），而且窑炉的节能效果很好。

主要用于大型玻璃池窑中作关键部位的耐火材料，早期用 ZrO_2 含量约33%～35%，最近日本旭硝子公司制成含 ZrO_2 94%～95%以上的锆质耐火材料，在2450℃下电熔系国际首创。它可以用于玻璃窑顶部和其他关键部位，尽管成本大幅度上升，但由于池窑寿命增长，经济效益也还是明显的。

ZrO_2 经熔化、喷吹后可以制成大小不同的 ZrO_2 空心球，用它制成各种高级隔热砖，有可能代替纤维毡材料，以避免人们担心的“陶纤”老化后粉化的“污染”问题。山东第二耐火材料厂和洛阳耐火材料研究院均进行了 ZrO_2 空心球的制备。

(10) ZrO_2 涂层　ZrO_2 热导率低，又耐高温，所以在金属表面涂覆一层（<4mm）ZrO_2 涂层，对提高金属的耐温性（防止氧化），防止热量的散失，提高热效率等方面有一定的作用。ZrO_2 涂层工艺一般有下列几条途径：①采用高温等离子喷涂的方法。利用等离子的高温，使 ZrO_2 熔化后直接喷涂至金属基材上。这不但要求 ZrO_2 颗粒均匀（易均匀熔化），而且要采用合适的工艺，调整组分，防止冷却后涂层扭曲、剥落，一般均采用过渡中间层的方式加以解决。②用液体或泥浆涂覆法。利用 $ZrOCl_2$ 等易溶于水的锆盐，加入一定量的稳定剂后，调成合适的浆状液体，利用喷、浸或其他方法，使锆浆黏附在金属基体的表面，再在一定的温度下进行热处理后即可满足要求，如果一次不行，则可以反复进行，直至达到涂覆表面致密均匀一致为止。此法的优点是在低温下进行，有节能易操作等优点，能较随意调节至所需的厚度。举例如下：将平均粒径 7.5μm ZrO_2 与水混合，调成相对密度为 2.3 的悬浮液（含 75%ZrO_2 固体），清洗被涂覆物体的表面，再刷上 0.1mm 厚的涂层，在 110℃下干燥 2h 后，再在 1280℃下烧 1h 即可。氧化锆涂层主要用于火箭的耐热部件及汽车发动机中活塞顶上涂覆等，可以收到节能等效果。ZrO_2 还具有吸收红外线的功能，所以许多红外材料中均添加 ZrO_2 成分，制成薄膜，在许多场合可以发挥其功能。

1.3.3.4　*ZrO_2 制品在工业上其他方面的广泛应用*

氧化锆陶瓷能满足绝热内燃机对陶瓷材料性能的要求，可用做汽缸内衬、活塞顶、气门导管、进气或排气阀座、轴承、挺杆、凸轮、凸轮随动件和活塞环等零件，从而使陶瓷绝热内燃机的热效率达到 48%（普通内燃机为 30%），质量减轻 190.5kg（420lb）。

氧化锆发热体已在工业应用。普通金属加热元件最高温度为 1300℃，碳化硅为 1500℃，硅化钼为 1800℃。这些加热元件都因氧化而使工作温度受到限制。而氧化锆加热元件不受氧化影响，使用温度大于 2006℃。氧化锆发热体加热方式有两种：感应加热和电阻加热。氧化锆电阻加热器在 1800℃工作时间已超过 10000h，感应加热器在 2300℃工作时间也已超过 10000h。但是氧化锆低温

电阻很大，需用别的加热器预热到1000℃以上，才能进行工作。目前正在研究氧化锆和低温导电性好的铬酸镧制成混合式或复合式电极及加热器。添加 CeO_2 和 Ta_2O_5 的氧化锆还可用做磁流体发电机的电极材料。

氧化锆还可制成生物陶瓷及传感陶瓷。此外，完全稳定氧化锆还可制成纤维、纸布、毡等低密度高性能绝热材料，用于工作温度大于2000℃的超高温隔热。

目前采用有机溶剂蒸馏法获得氧化锆超微颗粒，其直径仅几十纳米，可在较低温度下烧结成具有微细结构的四方结构氧化锆陶瓷，晶粒尺寸在1μm以下。这种陶瓷具有高强度和高断裂韧性，适用于制造拉丝模、导辊、工夹具、刀具、耐磨部件等。

还有一种氧化锆增韧陶瓷，它是在其他陶瓷中引入氧化锆，从而达到增韧的效果。如氧化锆增韧氮化硅陶瓷，它可用于制造刀具、发动机、热机零部件等；又如氧化锆增韧氧化铝陶瓷，它可用于制造刀具、绝热发动机的某些部件等。

从上述概况可以看出，ZrO_2 以及 ZrO_2 陶瓷的应用面十分广阔，随着工业技术的发展，应用还会更加宽广。针对我国情况，要做好下列几个方面的工作。

① 尽快解决高纯超细的 ZrO_2 原料工业化生产问题，并逐步使其系列化，既可以不加稳定剂，也可以加稳定剂，稳定剂种类可以是 CaO、MgO、Y_2O_3、CeO 等，根据不同用途或用户的要求选定稳定剂和合适用量的 ZrO_2 微粉。只有这样的专业化工厂投产后，才能大幅度地推进 ZrO_2 陶瓷向产业化方向发展。同时由于对原料研究的深入，可以大大降低 ZrO_2 制品的烧成温度，如 Troay 公司的 ZrO_2 剪刀，在1400℃左右即可烧成，而目前国内水平还不易做到。

② 积极进行工艺技术装备的研究。从 Troay 公司 ZrO_2 剪刀和气敏感元件的生产线看，其装备是现代化的。干袋等静压成型后的 ZrO_2 小管，可以自动地装在专用机床上实行干修，这样可以保证其尺寸公差、质量稳定，便于组装成测氧装置。此外如自动精磨设

备、自动检测设备都需有目的地进行消化吸收，才能使这一新材料得以普遍推广。

③ 加强应用的开发，使它尽快转化为生产力。目前国内 ZrO_2 磨球、轴承球、发动机部件、球阀、针阀、氧敏感元件、高温导电体、电池隔膜等都在进行研究，据了解真正可以称为产业化的项目可能只有 ZrO_2 磨球等少数几个方面，大部分还没有引起人们的重视。原因是多方面的，原材料贵且质量不稳定，性能差异大、缺乏工业化大生产的工艺手段等，都制约着它的开发和利用。即使小范围试用了，人们还是不放心。所以，在有计划、有重点地突破上述一些关键技术后，加大开发力度，一定会使 ZrO_2 陶瓷在国民经济中发挥更大的效益。

晶须、颗粒和片晶增强氧化锆基复合材料的增韧机制和力学性能，提高室温韧性和高温力学性能的效果是很明显的，但也存在一些问题。如高弹性模量的第二相的加入通常会使裂纹扩展过程中 t→m相变量减小，从而削弱了相变增韧的效果；又如高长径比的第二相粒子（如晶须）加入基体，会导致局部烧结不均匀以及形成坚硬的网架结构，后者会使复合材料致密度下降；还有，晶须的处理与加工对健康有害，因此人们正尝试发展一种新工艺，即利用原位化学反应在基体中形成所需形状的粒子。用此法制备的自韧化含 β 相的 Si_3N_4 的断裂韧性可从 $6MPa \cdot m^{1/2}$ 提高到 $12MPa \cdot m^{1/2}$。Kada 等把莫来石原始干凝胶和 Y-TZP 粉末混合后，在密闭容器内与 AlF_3 粉末一起烧成，1000～1200℃下可在 Y-TZP 基体中得到含原位生长莫来石晶须的致密试样。此外，加入尺寸较大、随机取向的片晶，通常会使强度下降，这是由于这种片晶会在材料中引入较大的裂纹源。分散不均匀、致密度下降也同样会使性能下降。因此，在随机取向的情况下，片晶尺寸应小于基体内最大缺陷尺寸或有较好的界面结合强度。通过原位化学反应在 TZP 基体内生成第二相片晶，可使材料强度和韧性都得到提高。

原位生长技术为增韧陶瓷材料的设计提供了一种新思路。只要找到适宜的合成方法，控制时间、温度和气氛，就可能形成所期望

的显微结构，故而引起了人们的兴趣。这种技术的制备工艺目前仍处于初期研究阶段，要寻找简单、切实可行的制备工艺以及取得满意的效果，还需从理论和技术方面作进一步深入研究与探索。

目前关于陶瓷超塑性的变形机理还不够清楚，研究材料品种仅限于 ZrO_2、ZrO_2/Al_2O_3、Si_3N_4 等少数材料，还未弄清添加剂对材料变形的影响，因此，还需进一步深入研究，弄清其变形机理以及添加剂的影响和作用。

ZrO_2 陶瓷具有优异的性能及广泛的用途，其生产工艺与其他陶瓷生产工艺也相差甚微，之所以国内尚未大力研究及大量生产与应用，其原因可能在于尚无满意地生产 ZrO_2 陶瓷的设备，如超细 ZrO_2 粉制备设备，使用温度达 2000℃的窑炉等。令人高兴的是，我国建材研究院及咸阳陶瓷研究院在 ZrO_2 微粉制备和 ZrO_2 陶瓷研究方面取得了令人鼓舞的进展。相信通过研究人员的努力，ZrO_2 陶瓷的研究与生产定能取得长足进展。一旦能廉价、高质量大规模生产 ZrO_2 陶瓷，必将使高温耐火材料产生深刻变革，推动整个高温工程的进展。

ZrO_2 陶瓷突出的性能，使它成为目前使用面最广的氧化物陶瓷之一。在当前和相当一段时间内，ZrO_2 陶瓷在性能方面向着高效率、高可靠和多功能方向发展。主要研究方向包括智能化敏感陶瓷及其传感器，具有机电耦合系数大、压电系数和居里温度高的压电陶瓷，质量小、比弹性模大、高温热稳定性好、强度高和抗疲劳的复合材料以及超塑性陶瓷等。作为新型陶瓷，ZrO_2 已经引起人们的关注，随着科技的发展，ZrO_2 陶瓷制品的应用，将会越来越广泛。

PTC 陶瓷属于电子陶瓷产品系列，是一种具有正温度系数的热敏电阻材料。由于它具有电阻-温度、电压-电流及电流-时间三大基本特性，可以广泛应用于温度检测、电器过热保护、保温器、恒温器、电机启动、彩色电视机自动消磁等领域。近年来，我国 PTC 产品已大量应用于发热元件以及电子驱蚊器、卷发器、电热流、暖手器、电烙铁、保温盘等系列小家用电器中。而在蜂窝陶瓷

加热器、汽车、冰箱及纺织机械方面的应用器件产量很小，甚至为空白，许多产品多年来一直需要进口。

目前，世界各国各类 PTC 陶瓷元件年产量在 7.2 亿个左右，年需求量为 7.5 亿个。中国现有 PTC 生产厂家数量不多，年产量为 1 亿个，年需求 1.2 亿个，供求虽然大致相当，但结构性矛盾比较突出。据分析，今后几年中，国内 PTC 产品需求量将以每年 17%的速度增长。其中应用于汽车、通讯、大型家用电器等领域的高档 PTC 产品市场存在很大的潜力，应该重点研制开发和发展。近几年内，PTC 陶瓷产品前景看好。随着陶瓷制备技术，纳米技术及先进的检测手段的发展，ZrO_2 陶瓷的研究和应用也将得到更快的发展。以原子物理、凝聚态物理等学科为基础，借助于先进的检测手段和纳米制备技术，ZrO_2 陶瓷未来研究方向将向着微观（$<10^{-10}$m）和介观（$10^{-9}\sim10^{-7}$m）尺度发展。以高温、高强度、高刚度、高硬度、高断裂韧度、低密度、低热膨胀、抗氧化、抗热震、良好化学焙性、良好气密性、良好半导体特性及低成本等高性能陶瓷为发展目标，将最终推动陶瓷工业向前发展。

虽然本章未能反映问题的全貌，ZrO_2 陶瓷材料也尚未形成很大需要的商业市场，但从中不难看出，研究和开发这种高性能的陶瓷材料仍然有着十分诱人的前景。

参 考 文 献

1 Gupta T K, Bechtold J H, Kuznicki R C. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. J. Mater. Sci, 1977, 12: 2421～2426

2 Gupta T K. Sintering of tetrangonal zirconia and its Characteristics. Sci. Sinering, 1978, 10 (3): 205～216

3 Masaki T. Mechanical properties toughened ZrO_2-Y_2O_3 ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (8): 634～640

4 郭景坤．关于先进结构陶瓷的研究．无机材料学报，1999，14 (2)：193～200

5 Swain M V, Rose L R F. Strength limitation of transformation- toughened zironia alloys. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (7): 511～518

6 Sato T, Ohtake S, Shimada M. Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air. J. Mater. Sci, 1985, 20: 1466～1470

7 Masayuki I, Tsugio S, Tadashi E. Grain-size dependence of thermal-shock resistance

of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. J. Am. Ceram. Soc, 1990, 73 (8): 2523～2525

8 Dougherty S E, Nieh G, Wadsworth J. Mechanical properties of a 20 vol% SiC whisker-reinforced, yttria-stabilized, tetragonal zirconia composite at elevated temperature. J. Mater. Res, 1995, 10 (1): 113～118

9 Hong J, Gao L, Shaw B A, Thompson D P. SiC platelet and SiC platelet-alumina reinforced TZP matrix composites. Br. Ceram. Trans, 1995, 94 (5): 201～204

10 王零森. 二氧化锆陶瓷. 陶瓷工程, 1997, 31 (1)

11 Stoloff N S. Iron aluminides: present status and future prospects. Mater. Sci. Eng, 1998, A258: 1～14

12 Ryshkewitch E Oxide ceramics: physical chemistry and technology. New York: Academic Press, 1960. 350～396

13 Evans A G, Cannon R M. Toughening of brittle solid by Martensitic transformations. Acta Metall, 1986, 34 (5): 761～800

14 Evans A G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1990, 73 (2): 187～206

15 Hannink R H, Kelly P M, Muddle B C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 2002, 83 (3): 461～487

16 Green D J, Hannink R H J, Swain M V. Transformation toughening of ceramics. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989

17 Claussen N Ruhle M, Yanagida A. H. (Eds.). Advances in ceramics, Vol. 12, science and technology of zirconia Ⅱ. Columbus, OH: American Ceramic Society, 1985

18 斯温 M V. 陶瓷的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1998. 101

19 Scott H G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. J. Mater. Sci, 1975, 10: 1527～1535

20 Lee Y Kim D J, Kim B Y. Influence of alumina particle size on fracture toughness of (Y, Nb) -TZP/Al_2O_3 composites. J. Eurp. Ceram. Soc, 2002, 22: 2173～2179

21 Lange F F. Transformation toughening Part 1. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. J. Mater. Sci, 1982, 17: 225～234

22 Swain M V. Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol% Y-TZP ceramic. J. Mater. Sci. Lett, 1986, 5: 1159～1162

23 高濂, 严东升, 郭景坤. Y-TZP 陶瓷中 ZrO_2 颗粒大小对相变增韧的影响. 中国科学 (A), 1988, 1: 95～100

24 施剑林, 李包顺, 陆正兰. 3Y-TZP 多晶材料密度、断裂相变与力学性能的相互关系. 材料研究学报, 1996, 10 (1): 5156

25 Leon A B, Morikawa Y, Kawahara M, Mayo M. J. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. Acta. Materialia, 2002, 50: 4555～4562

26 Casellas D, Cumbrera F L, Sánchez F, Forsling W. On the transformation toughening of Y-ZrO_2 ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures. J. Euro. Ceram. Soc, 2001, 21: 765～777

27 Heuer A H. Transformation toughening in ZrO_2-containing ceramics, J. Am. Ceram. Soc, 1987, 70 (10): 689～698

28 Takano Y, Yoshinaka M Hirota K. Mechanical properties of CoAl materials with the combined additions of ZrO_2 (3Y) and Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84 (10): 2445～2447

29 Zwigl P, Dunand D. Transformation-mismatch plasticity of NiAl/ZrO_2 composites-finite-element modeling. Mater. Sci. Eng, 2002, A335: 128～136

30 Kitaoka A, Hirota K, Yoshinaka M. Toughening and strengthening of NiAl with Al_2O_3 by the addition of ZrO_2 (3Y). J. Am. Ceram. Soc, 2000, 83 (5): 1311～1313

31 Nagashima M, Maki K, Hayakawa M. Fabrication of Al_2O_3/ ZrO_2 micro/nano-composite prepared by high energy ball milling, Materials Transactions, 2001, 42 (6): 1119～1123

32 Tomaszewski H, Boniecki M, Weglarz H. Effect of grain size and residual stresses on R-curve behavior of alumina based composites. J. Eurp. Ceram. Soc, 2001, 21: 1021～1026

33 Claussen N, Weisskopf K. L, Rühle M. Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (3): 288～292

34 沈志坚，李廷凯．酸盐学报，1992，20 (3)：223～229

35 黄勇，张宗涛，江作昭．晶须补强陶瓷基复合材料界面研究进展．硅酸盐学报，1996，24 (4)：451～457

36 林广涌，雷廷权，周玉．兵器材料科学与工程，1995，18 (2)：11～15

37 Dougherty S E, Nieh G, Wadsworth J. Mechanical properties of a 20 vol% SiC whisker-reinforced, yttria-stabilized, tetragonal zirconia composite at elevated temperatrie. J. Mater. Res, 1995, 10 (1): 113～118

38 Ding Z, Oberacker R, Frei H, Thümmler F. Consolidation of Y-TZP/SiC particulate composites by sintering and containerless post-HIPing. J. Eur. Ceram. Soc, 1992, 10: 255～261

39 司文捷，黄勇．硅酸盐学报，1993，21 (3)：208～213

40 Lee D Y, Kim D J, Kim B Y. Influence of alumina particle size on fracture toughness of (Y, Nb) -TZP/Al_2O_3 composites. J. Eur. Ceram. Soc, 2002, 22: 2173～2179

41 Hong J, Gao L, Shaw B. A, Thompson D P. SiC platelet and SiC platelet-alumina reinforced TZP matrix composites. Br. Ceram. Trans, 1995, 94 (5): 201～204

42 Hessner K H, Clausen N. Eur. J. Ceram. Soc, 1989, 5: 193～200

43 Bamba N, Choa Y H, Sekino T, Niihara K. Mechanical properties and microstructure for 3 mol% yttria doped zirconia /silicon carbide nanocomposites. J. Eur. Ceram. Soc, 2003, 23:

773～780

44 Chen X M, Liu X Q, Liu F, Zhang X B. 3Y-TZP ceramics toughened by $Sr_2Nb_2O_7$ secondary phase. J. Eur. Ceram. Soc, 2001, 21: 477～481

45 阎洪，窦明民，李和平．ZrO_2 陶瓷的相变增韧机理和应用．陶瓷学报，2000，21 (1)

46 孟国文，陈大明．陶瓷中氢化锆的研究及应用现状．材料导报，1994，(4)

47 唐绍裘．高新技术中应用的氧化锆陶瓷材料．景德镇陶瓷，1998，3 (4)

48 李红彦，叶建东．四方氢化锆陶瓷复合材料评述．中国陶瓷，1998，34 (5)

49 陈岚，李锐星，梁焕珍．ZrO_2 陶瓷的制备及应用研究进展．材料导报，2002，2 (4)

50 Lin G Y, Lei T C. Microstructure, Mechanical properties and thermal shock behaviors of $Al_2O_3+ZrO_2+SiC_w$ composites. Ceramics International, 1998, 24: 313～326

51 张清纯，俞向东．Al-Y-TZP 陶瓷的抗热震行为与相变的关系．无机材料学报，1991，6 (2)：177～183

52 Masayuki I, Tsugio S, Tadashi E. Grain-size dependence of thermal-shock resistance of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. J Am Ceram. Soc, 1990, 73 (8): 2523～2525

53 Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and Mechanical properties of ZrO_2-Y_2O_3 solid electrolyte after aging. Solid State Ionics. 1981, 3 (4): 489～495

54 Sato T, Shimada M. *Transformation of yttria-doped tetragonal-ZrO_2 polycrystals by* annealing in water. J. Am. Ceram. Soc, 1985, 68 (6): 356～359

55 Lange F F, Dunlop G L, Davis B I. Degradation During Aging of Transformation - Toughened ZrO_2-Y_2O_3 Materials at 250℃. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 3: 327～340

56 Sato T, Ohtaki A, Endo T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal-ZrO_2 polycrystals by annealing under controlled humidity conditions. J. Am. Ceram. Soc, 1985, 68 (12): 320～322

57 Li J F, Watanabe R. Influence of a small amount of Al_2O_3 addition on the transformation of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 during annealing. J. Mater. Sci, 1997, 32: 1149～1153

58 Zhu W Z, Zhang X B. Aging behavior of tetragonal zirconia polycrstal (TZP) ceramics *in the temperature range of 200℃ to 350℃ in air. Scripta Materialia, 1999, 40* (11): 1229～1233

59 Yoshuimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of water on the degradation process of Y-TZP. J. Mater. Sci. Lett, 1987, 6: 465～467

60 Schmauder S, Schubert H. Am. J. Ceram. Soc, 1986, 69: 534

61 Ohhmichi N, Kamioka K, Ueda K, Matsui K. Phase transformation of zirconia ceramics by annealing in hot water. J. Ceram. Soc. Jpn, 1999, 107 (2): 128～133

62 Chen S, Lu H. Sintering of 3 mol% Y_2O_3-TZP and its fracture after ageing treatment. J. Mater. Sci, 1988, 23: 1195～1200

63 Lu H, Chen S. Low-temperature ageing of t-ZrO_2 polycrystals with 3 mol% Y_2O_3. J. Am. Cerma. Soc, 1987, 70 (8): 537～541

64 Chevalier J, Cales B, Drouin J M. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1999, 82 (8): 2150～2204

65 Tsubajina H, Nozata. J. Am. Ceram. Soc, 1991, 74: 440

66 Lee D Y, Kim D J, Cho D H, Lee M H. Effect of Nb_2O_5 and Y_2O_3 alloying on the mechanical properties of TZP ceramic. Ceramic International, 1998, 24: 461～465

67 Kim D J, Jung H J, Cho D H. Phase transformation of Y_2O_3 and Nb_2O_5 doped tetragonal zirconia during low temperature ageing in air. Solid State Ionics, 1995, 80: 67～73

68 Kim D J. Effect of Ta_2O_5, Nb_2O_5, and HfO_2 alloying on the transformability of stabilized tetragonal ZrO_2. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (1): 115～120

69 胡利明．氧化锆及氧化锆陶瓷．工业陶瓷，1991 (4)

第 2 章　氧化锆陶瓷材料的结构与性能

陶瓷材料的种类繁多，但是在结构材料中应用较多的主要包括氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷等，为此本章收集了部分典型陶瓷材料的晶体结构、结合类型和有关性能，以作为后续复合材料的研究基础。

2.1　晶 体 结 构

固体材料是由大量原子、分子或离子按一定方式排列而成，这种微观离子的排列方式构成固体的微观结构。固体材料按其有序程度分为晶体和非晶体。晶体分子排列的长程有序决定了单晶体具有以下性质：①有规则的几何形状；②物理性质各向异性；③熔点确定。对于多晶体，由于晶粒堆积的无规律性，因而不具备有规则的外形，不表现出各向异性。

单晶体微观结构的规则性可以由周期性来表示，在外形上则表现出规则性和对称性，这种对称性是其内部结构规律性的反映。按照晶体宏观对称性的描述，由于晶格周期性的限制，晶体的点群并不可以有任意多个，换句话说，晶体只能有 32 个不同类型的宏观对称性，见表 2-1[1]。

按照晶体的周期性排列规律，通常把那些格点和它们之间的间距所形成的空间点阵称之为晶格，对那些既能反映原晶体所具有的一切对称性，又反映它的最小单元的部分称之为晶胞。晶胞不仅反映了晶体结构的周期性，也反映了晶体的宏观对称性，同样由于晶格周期性的限制，所以晶胞的取法是有限的[1]。图 2-1 给出了 14 种布喇菲晶胞点阵，表 2-2 给出了 7 个晶系、14 种布喇菲晶胞点阵的特性及所属的对称群。

表 2-1　晶体的 32 种宏观对称类型（点群）

Tab. 2-1　The thirty-two species macroscopic symmetry type of crystal

符号	符　号　的　意　义	对称类型	数目
C_n	具有 n 重旋转对称轴	C_1, C_2, C_3, C_4, C_5	5
C_i	对称中心(I)	$C_i(=S_2)$	1
C_s	对称面(m)	C	1
C_{nh}	h 代表除 n 重轴外还有与轴垂直的水平对称面	$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	4
C_{nv}	v 代表除 n 重轴外还有通过该轴的铅垂对称面	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	4
D_n	具有 n 重旋转轴及 n 个与之垂直的二重旋转轴	D_2, D_{3v}, D_{4v}, D_6	4
D_{nh}	h 的意义与前相同	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	4
D_{nd}	d 表示还有 1 个平分两个二重轴间夹角的对称面	D_{2d}, D_{3d}	2
S_n	经 n 重旋转后，再经垂直该轴的平面镜像	$C_{3i}(=S_5)$　$C_{4i}(=S_4)$	2
T	代表有 4 个三重旋转轴和 3 个二重轴(四面体的对称性)	T	1
T_h	h 的意义与前相同	T_h	1
T_d	d 的意义与前相同	T_d	1
O	代表 3 个互相垂直的四重旋转轴及 6 个二重、4 个三重的转轴	O, O_k	2
共计			32

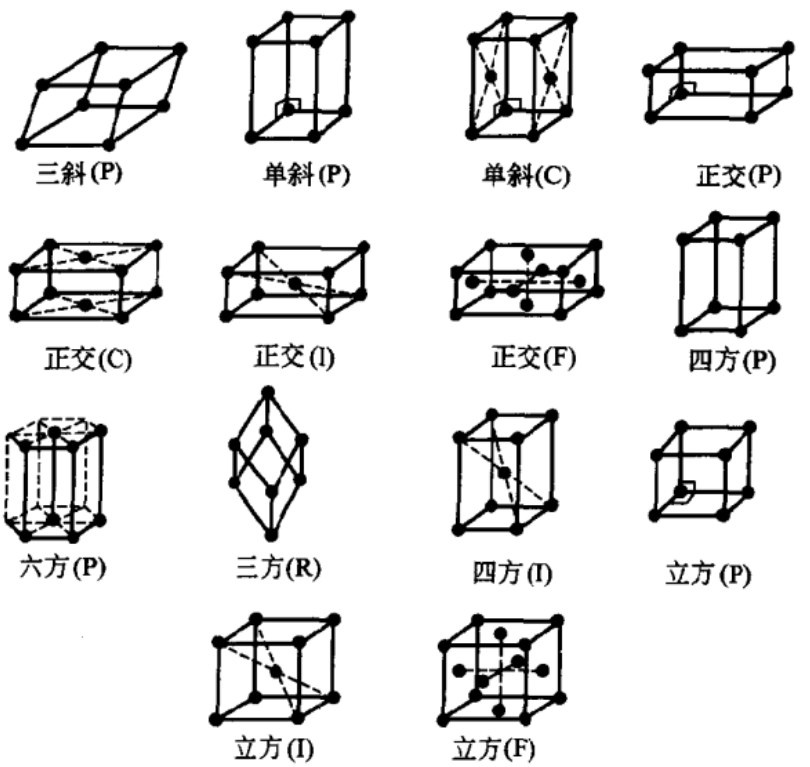


图 2-1　14 种布喇菲晶胞

Fig. 2-1　Fourteen species crystal unit

表 2-2　7个晶系的有关对称性

Tab. 2-2　The symmetry of seven crystal systems

晶　系	布喇菲点阵	对称性最高的点群	晶胞基矢特性
立方晶系	简单立方(P) 体心立方(I) 面心立方(F)	O_h	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
四方晶系	简单四方(P) 体心四方(I)	D_{4h}	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
正交晶系	简单正交(P) 底心正交(C,A,B) 体心正交(I) 面心正交(F)	D_{2h}	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
单斜晶系	简单单斜（P） 底心单斜（C，A）	C_{2h}	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
三斜晶系	简单三斜（P）	C_i	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$
三方晶系	三方（R）	D_{3d}	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ （〈120°）
六方晶系	六方（P）	D_{gh}	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$

2.2　晶体结合类型

众所周知，物质之所以能以固体状态存在，是由于构成固体的原子、分子之间存在着相当大的相互作用力，这些相互作用力可分为两大类，即吸引作用与排斥作用，其中粒子之间的吸引作用可以归结为异性电荷间的库仑吸引力，而排斥作用归结为同性电荷之间的库仑力以及由泡利原理引起的排斥力。

如果用 $f(r)$，$u(r)$分别表示两粒子间的相互作用力和相互作用势能，即

$$f(r)=\frac{\partial u(r)}{\partial r} \tag{2-1}$$

图 2-2 给出了 $f(r)$，$u(r)$随粒子间距 r 变化的一般关系。

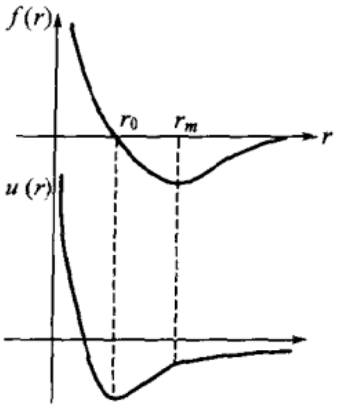


图 2-2 $f(r)$，$u(r)$ 与 r 的关系

Fig. 2-2 The relations between $f(r)$, $u(r)$ and r

通常两原子间的相互作用势能可用幂函数表示为

$$u(r)=\frac{A}{r^m}+\frac{B}{r^n} \tag{2-2}$$

式中，A，B，m，n 皆为大于零的常数，第一项表示吸引势能，第二项表示排斥势能。当两原子间距 r 为某一特殊值 r_0 时，对应能量最小值。r_0 称为平衡位置，表示两原子间的作用力为零，

$$f(r_0)=-\left.\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right|_{r_0}=0$$

此时的状态称为稳定状态，即晶体中的原子都处于平衡位置。

2.2.1 晶体的结合能

固体结合稳定时，晶体的能量比粒子处在自由状态时的能量总和低。如果以 E 表示晶体在绝对零度时的总能量，E_a 表示组成晶体的 N 个自由原子能量的总和，则晶体的结合能 E_b 定义为

$$E_b=E-E_a \tag{2-3}$$

此时 E_b 为一负值。E_b 的绝对值就是把晶体分离成自由原子所需要的能量。E_b 也称为晶体的总相互作用能。

计算结合能的关键是计算晶体的总能量。作为一种近似处理方法，常采用一种简化模型，即把晶体的结合能（总相互作用能）看成是原子对间相互作用能之和。这是一种经典处理方法。

2.2.1.1 总相互作用能与结合能

若两原子间的相互作用能为 $u(r_{ij})$，r_{ij} 是第 i 与第 j 个原子间的距离，则 N 个原子组成的晶体的总相互作用能为原子对间相互作用能之和

$$U=\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{i\neq j}^{N}u(r_{ij}) \tag{2-4}$$

因为 $u(r_{ij})=u(r_{ji})$，式中因子取 1/2，以避免重复计算。由

于 N 很大，晶体表面原子的数目相对很少，可以忽略表面原子与内部原子的差别，从而认为每个原子与所有其他原子的相互作用是相同的。因此，式（2-4）可以写成

$$U = \frac{1}{2}N\sum_{i\neq j}^{N}u(r_{ij}) = \frac{1}{2}Nu_j \tag{2-5}$$

式中，u_j 是晶体中任一个原子与其余所有原子的相互作用能之和

$$u_j = \sum_{i\neq j}^{N}u(r_{ij}) \tag{2-6}$$

考虑到当原子结合成稳定晶体时，相互作用能最小，由

$$\frac{\partial U(r)}{\partial r}=0$$

可求出相邻原子间的平衡距离 r_0，r_0 即晶格常数。总相互作用能的极小值 $U(r_0)$即是晶体的结合能

$$E_b = U(r_0) \tag{2-7}$$

2.2.1.2 抗张强度

晶体所能负荷的最大张力，叫做抗张强度。负荷超过抗张强度时，晶体就会断裂。由于两原子间的最大抗张力就是原子间的最大吸引力，若此时原子间的距离是 r_m，如图 2-2 所示，此时有

$$\left.\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right|_{r_m} = -\left.\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2}\right|_{r_m} = 0 \tag{2-8}$$

由式（2-8）可求出 r_m 及原子间的最大抗张力 $f(r_m)$。设与 r_m 对应的体积为 V_m，由

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}=0 \tag{2-9}$$

求出 V_m，代入式（2-10），

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V} \tag{2-10}$$

即可求出抗张强度

$$P_m = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V_m}$$

以上是晶体结合能计算的经典处理方法，实际上仅仅适用于一些特殊晶体，仅对离子晶体和分子晶体较为精确。

2.2.2 陶瓷晶体结合的基本类型及特性

按照晶体原子间相互作用的形成机制，晶体可大致分为5种基本类型：离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。晶体中原子间的相互作用称为键，5种基本晶体对应5种基本的键，即离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键和氢键。陶瓷晶体主要以离子键、共价键为主，或是两种结合类型的综合，或是介于某两种类型之间的过渡。

2.2.2.1 离子晶体

直接依靠静电相互作力而结合的晶体称为离子晶体。典型的离子晶体是碱金属元素与卤族元素所形成的化合物。由于两种元素对价电子的束缚程度不同，当它们结合成晶体时，碱金属原子的价电子转移到卤族原子上去，形成了正、负离子。因此离子晶体的结构基本单元是正、负离子，而不是原子。

典型的离子晶体结构有两种：NaCl结构和CsCl结构。NaCl结构是由正、负离子各自构成的面心立方格子沿晶轴平移1/2晶格常数的距离套构而成的。CsCl结构则是沿简单立方体对角线位移1/2长度套构而成。晶体中正、负离子相间排列，使每一种离子都以异号离子为邻，因此，静电作用的总效果是吸引的。但同时每个离子都具有满电子壳层结构，当两个离子相互接近到它们的电子云发生重叠时，由泡利不相容原理，它们之间就会产生强烈的排斥作用。离子晶体就是依靠这种排斥作用和静电吸引作用相平衡而形成稳定晶体的。

由于离子晶体的结合力是较强的库仑力，故结构稳定，熔点较高，硬度较大。由于电子被离子紧紧束缚，而离子又不易离开格点位置，因而导电性能差，这是某些陶瓷类晶体的重要特征之一。

(1) 离子晶体的吸引能与总相互作用能

由固体理论可知[2~8]，两离子间的相互作用能主要由吸引能、排斥能和泡利排斥能组成。

① 离子间的吸引能（属库仑能）为

$$-\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

式中，z_1、z_2 是两个离子的价电子数。

② 排斥能（也是库仑能）为

$$+\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

③ 泡利排斥能为

$$\frac{b}{r^n}$$

式中，b、n 为待定参数，可由晶体的弹性性质确定。

所以第 i 和第 j 个离子之间的相互作用能为

$$u(r_{ij})=\pm\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+\frac{b}{r_{ij}^n} \tag{2-11}$$

式中，i、j 两离子同性取＋号，异性取－号。

④ 离子晶体的总相互作用能。

由式（2-5）可知，离子晶体的总相互作用能为

$$U=\frac{1}{2}N\sum_{i\neq j}^{N}u(r_{ij})=\frac{1}{2}N\sum_{i\neq j}^{N}\left(\pm\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}+\frac{b}{r_{ij}^n}\right) \tag{2-12}$$

式（2-12）也可以改写为

$$U=-\frac{1}{2}N\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\alpha-\frac{B}{r^n}\right) \tag{2-13}$$

式中，α 称为马德隆常数，可由晶格结构求得；B 和 n 可由实验测定。

（2）离子晶体的结合能

晶体稳定平衡时的总相互作用能即晶体的结合能。把平衡间距 r_0 及 B 值代入式（2-13），得离子晶体的结合能为

$$E_b=-\frac{N}{2}\left(1-\frac{1}{n}\right)\frac{z_1 z_2 \alpha e}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \tag{2-14}$$

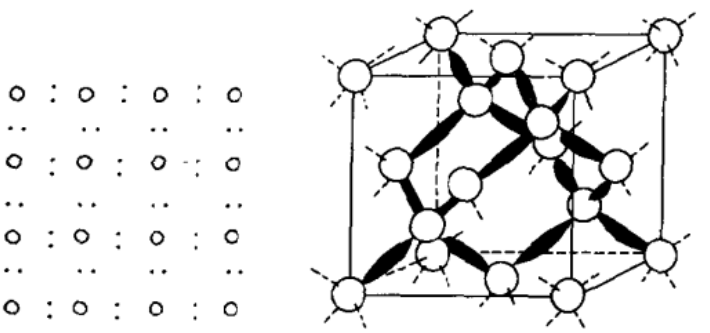
对离子晶体，结合能 E_b 的绝对值仅表示把晶体分解成自由离子而不是原子所需要的能量。

2.2.2.2 共价晶体

以共价键结合的晶体称为共价晶体。共价键的成因可用氢分子为例作定性说明。氢分子是典型的以共价键结合的分子。两个氢原子各有一个 1s 态的电子。当两个氢原子接近时，如果两电子自旋平行，泡利不相容原理将使两个原子互相排斥而不能形成分子。当两个电子的自旋反平行时，电子在两核之间的区域有较大的电子云密度，它们与两个核同时有较强的吸引作用，这种吸引作用把两个核结合在一起形成一个氢分子。此时两个电子为两个核所共有，在两个原子周围都形成稳定的满壳层结构。这样一对为两个原子所共有的自旋相反配对的电子结构称为共价键。

共价晶体以原子作为基本结构单元。典型的共价晶体有 C、Si、Ge 等。当这些元素组成晶体时，相邻两原子各出一个电子组成自旋相反的电子对，这些共有的电子对使每个原子最外壳层形成公用封闭的电子壳层。共价键有以下两个特性：一是饱和性，即一个原子只能形成一定数目的共价键，因而依靠共价键只能和一定数目的其他原子相结合。共价键只能由未配对的电子形成，即一个电子与另一个电子配对以后就不能再和第三个电子配对；同一原子中两个自旋相反的价电子也不能与其他原子的电子配对。所以如果价电子壳层不到半满，所有价电子都可以对外形成共价键，因此，形成共价键的数目与价电子数目相等。如果价电子壳层的电子数超过半满，根据泡利原理，则必有部分电子自旋相反而配对，所以这时能形成共价键的数目必少于价电子数目。二是方向性，即只在某一特定方向上形成共价键。根据共价键的量子理论，共价键的强弱取决于电子云的交叠程度。由于非满壳层电子分布的非对称性，因而总是在电子云密度最大的方向成键。这里指出，原子在形成共价键时可能发生轨道“杂化”。以金刚石为例，碳原子基态的价电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6$，$1s^2$、$2s^2$ 是满壳层结构，电子自旋相反，不能对外形成共价键。只有 P 壳层是半满的，按照电子配对理论，碳原子对外只能形成两个共价键。但实际金刚石有 4 个等强度的共价键，它们分布在正四面体的 4 个顶角方向，如图 2-3。碳是怎样获

得 4 个未配对的电子的呢？事实上当碳原子结合组成晶体时，由于 2s 态与 2p 态的能量非常接近，碳原子中的一个 2s 电子就会被激发到 2p 态，形成新的电子组态 $1s^2 2s 2p^3$，从而碳原子就有 4 个未配对电子，分别是 $2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 和 2s 电子。这 4 个价电子态（轨道）“混合”起来，重新组成了 4 个等价的态，也称为“杂化轨道”。它们是由原子的 s、p_x、p_y、p_z 态的线性叠加而成，故又称为“sp^3”杂化轨道。所以，金刚石中的共价键不是以碳原子的基态为基础的，而是由 4 个“杂化轨道”态组成的。从能量角度看，虽然在成键时有一个 2s 电子激发到了 2p 态，需要一定的能量，杂化态能量被碳原子基态能量提高了，但杂化后，成键的数目增多了，强度增大了。成键的吸引作用又使体系能量降低，足以抵偿轨道“杂化”所需要的能量而有余，因而可形成稳定的结合。



(a) 剖面结构　　(b) 正四面体结构

图 2-3　金刚石结构

Fig. 2-3　The structure of diamond

由于共价键的饱和性，结合力很强，所以共价晶体具有高硬度、高熔点、导电性能差的特点。又由于共价键的方向性，共价晶体硬而脆，不能明显弯曲。金属晶体、分子晶体和氢键晶体的特性可参见参考文献[2～8]。

2.3　晶体的负电性

晶体以哪种基本形式结合，通常与原子束缚价电子的能力有

关，为了完整地反映原子束缚电子的能力，通常用原子的负电性来表示，负电性定义为

负电性＝0.18×（电离能＋亲和能）

0.18 是为了使 Li 原子的电负性为 1 而引入的。表 2-3[1] 为一些原子的电负性。

表 2-3　一些原子的电负性

Tab. 2-3　The electronegativity of some atoms

ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.4	2.8

电负性的变化实际上反映了晶体的结合类型。随着负电性的增大，原子束缚电子的能力增强，获取电子的能力也增强，适合形成共价键。随着元素之间负电性差别的减少，离子性结合逐渐过渡到共价结合。

2.4　氧化锆陶瓷

氧化锆和含氧化锆材料的应用十分广泛。尤其氧化锆基陶瓷的热力学和电学性能，使它在先进陶瓷和工程陶瓷中有广泛的应用。典型应用包括挤压模、机器的耐磨件、陶瓷发动机的活塞顶等。目前氧化锆正在从韧性、抗磨损和热性方面开拓自己的应用。用氧化锆作增韧剂的复合材料，如 ZTA（氧化锆增韧氧化铝陶瓷）可用做切削刀具。离子导电氧化锆能用做氧传感器的固体电解质、燃料电池、炉子的发热元件等[10]。

2.4.1　单晶 ZrO_2 的晶体结构、多型体

氧化锆存在三种稳定的同素异晶体：单斜相（m）、立方相（c）和四方相（f）[9]。

纯氧化锆的单斜相从室温到1170℃是稳定的，超过这一温度转变为四方相，然后在2370℃转变为立方相，直到2680℃发生熔化。由单斜相变为四方相有滞后现象。冷却时，由t-相到m-相的相变在冷却到1170℃以下约100℃的温度范围内发生。由t-相变为m-相的相变是马氏体相变，冷却时会引起大约3%～4%的体积增加。这一体积变化足以超过ZrO_2晶粒的弹性限度，并将引起开裂。因此制造大的纯氧化锆块体材料是很难的。然而，Garvie等人（1975年）提出利用这一相变来改善氧化锆陶瓷的强度和韧性。他们认为，在立方相基体中被约束的亚稳定四方相颗粒在扩展的裂纹解除这一约束时能引起转变为单斜相的相变。伴随着马氏体相变的体积变化和剪切应力能阻挡裂纹的张开，从而增加陶瓷抵抗裂纹的扩展，即增加了陶瓷的韧性。同时，必须看到，在立方氧化锆基体中，四方氧化锆颗粒的存在而引起韧性和强度的增加还有其他几方面的原因，包括裂纹偏转（在所有的两相陶瓷中都发现裂纹偏转）、相变增韧和微裂纹增韧。

由于纯氧化锆具有高熔点和化学惰性，它可以作为耐火材料使用。但是，在热循环时由四方到单斜的相变，会造成材料严重的整体开裂。因此，氧化锆的许多应用都要求它使用碱土氧化物或稀土氧化物合金化，使它具有全部或部分被稳定的结构。所谓“被稳定”是指立方相固溶体一直到室温的动力学稳定状态。避免在中温下形成四方相，消除在低温由四方相变为单斜相的相变。全稳定是指相组成从绝对零度至凝固区域都为单相。虽然上述材料避免了由t-相相变为m-相所引起的有害体积变化，但抗热震仍是一个主要问题。这是由于在这一过程同时导致了热膨胀系数的增大和热导率的降低。因此在加热或冷却时，低的热导率会引起很陡的热梯度，高的热膨胀系数会产生大的热应变或高的应力。研究发现[10]，只有加入足够的合金元素到部分稳定的立方相中，才能使其抗热震性得到改善，使部分稳定的氧化锆PSZ能用做耐火材料，目前PSZ已发展成为一类高韧性工程陶瓷。除了最常用的稳定剂（Ca，Mg，Ce，和Y的氧化物）以外，实际上全部稀土元素都能与氧化

锆形成固溶体。一般说来，在八重配位（即四方和立方）锆离子的位置，一些离子能稳定氧化锆相，条件是该离子半径与 Zr 离子半径相差不超过 40%。稳定过程的确切机理仍然不清楚。在某些情况下，离子键合的比例增加时，会使立方相结构更稳定。另外，一些合金添加剂促使阴离子的有序化（阳离子仍然是无序的），使晶格更稳定。在粉末混合物中，纯 ZrO_2 的同素异晶多型体能用 X 射线衍射鉴别，Garvie，Nicholson（1972 年）和 Schmid（1987 年）叙述了用 X 射线衍射技术对氧化锆多型体混合物进行定量分析的方法。不过，在立方相、四方相和单斜相的三元系统中，不可能用 XRD 进行定量分析。在这种情况下，惟一准确的方法是中子衍射（Howard 和 Hill，1991 年）。表 2-4 为不同情况下单斜相 ZrO_2 晶体结构单胞参数和原子参数。

表 2-4 ZrO_2 晶体结构单胞参数和原子参数

Tab. 2-4 The parameters of single crystal unit and atom in ZrO_2 crystal

ZrO_2 类型	单胞参数				原子参数				
	a/Å	b/Å	c/Å	β	原子	x/a	y/b	z/c	R/%
ZrO_2^f	5.164	5.232	5.341	99.25°	Zr	0.2758	0.0404	0.2089	12.5
					O(1)	0.069	0.342	0.345	
					O(2)	0.451	0.758	0.479	
ZrO_2^g	5.145	5.2075	5.3107	99.23°	Zr	0.2758	0.0411	0.2082	
					O(1)	0.070	0.336	0.341	
					O(2)	0.442	0.755	0.479	
ZrO_2^h	5.1505	5.2116	5.3173	99.23°	Zr	0.2754	0.0395	0.2083	4.7
					O(1)	0.070	0.3317	0.3447	
					O(2)	0.4496	0.7569	0.4792	2.0

注：$1Å=10^{-1}nm$。

2.4.2 氧化锆陶瓷的性能和应用

商业氧化锆陶瓷的典型物理性能示于表 2-5、表 2-6。表中所得到的某一特性数据与实验方法有关，特别是 K_{IC} 值。而且这些常用数据会受到显微结构变化（如稳定剂含量、晶粒尺寸等）和外界条件变化（如气氛、温度）的影响。使用时仅供参考。

表 2-5 四方氧化锆多晶体 TZP 的典型物理性能[10]

Tab. 2-5 The typical physical properties of tetragonal ZrO_2 multi-crystal TZP[10]

性 能	Y-TZP	Ce-TZP
稳定剂(摩尔分数)/%	2～3	12～15
硬度/GPa	10～12	7～10
室温断裂韧性 K_{IC}/MPa·$m^{1/2}$	6～15	6～30
杨氏模量/GPa	140～200	140～200
弯曲强度/MPa	800～1300	500～800
热膨胀系数(20～100℃)/10^6K^{-1}	9.6～10.4	—
室温热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	2～3.3	—

表 2-6 部分稳定氧化锆 PSZ 的物理性能

Tab. 2-6 The physical properties of partial stability ZrO_2 TZP

性 能	Mg-PSZ	Ca-PSZ	Y-PSZ	Ca/Mg-PSZ
稳定剂(质量分数)/%	2.5～3.5	3～4.5	5～12.5	3
硬度/GPa	14.4①	17.1②	13.6③	15
室温断裂韧性 K_{IC}/MPa·$m^{1/2}$	7～15	6～9	6	4.6
杨氏模量/GPa	200①	200～217	210～238	—
室温弯曲强度(MPa)RT	430～720	400～690	650～1400	350
1000℃热膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	9.2①	9.2②	10.2③	—
室温热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	1～2	1～2	1～2	1～2

① 2.8%MgO；② 4%CaO；③ 5%Y_2O_3。

参 考 文 献

1 陈长乐．固体物理．西安：西北工业大学出版社，1998

2 顾秉林，王喜坤．固体物理学．北京：清华大学出版社，1989

3 黄昆，韩汝奇．固体物理学．北京：高等教育出版社，1988

4 徐毓龙，阎西林．固体物理．西安：西安电子科技大学出版社，1990

5 吴代鸣．固体物理学．长春：吉林大学出版社，1985

6 方可，胡述楠，张文彬．固体物理学．重庆：重庆大学出版社，1993

7 冯端，金国均．凝聚态物理新论．上海：上海科学技术出版社，1993

8 石霖，合金热力学．北京：机械工业出版社，1992

9 卡恩 R W，哈森 P，克雷默 E J．陶瓷的结构与性能．郭景坤等译．见：斯温 M V 编．材料科学与技术丛书．第 11 卷．北京：科学出版社，1998

10 贾德昌，周玉．陶瓷材料抗热震性研究进展．材料科学与工艺，1993，1 (4)：96～102

第 3 章　氧化锆陶瓷制备工艺

3.1　提炼氧化锆的方法

氧化锆（ZrO_2）工业原料是由含锆矿石中提炼出来的。自然界中含锆矿石主要有两种：斜锆石（ZrO_2）和锆英石（$ZrO_2 \cdot SiO_2$）。锆英石在高温下会发生离解，从 1540℃开始缓慢离解，温度超过 1700℃时离解速度变快，在 1870℃离解量达 95%。离解产物为单斜晶系的 ZrO_2 和 SiO_2 玻璃，此外尚有一定量四方晶型的 ZrO_2 保留下来。随着离解的进行，ZrO_2 基体的膨胀也日益显著。斜锆石中常含有少量的铁、硅氧、铝氧，有时还含有钛，常固溶有若干量 HfO_2、微量的铀。提炼氧化锆的主要方法有：

3.1.1　氯化和热分解法

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + C + 4Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$$

其中 $ZrCl_4$ 和 $SiCl_4$ 以分馏法加以分离，在 150～180℃下冷凝出 $ZrCl_4$，然后加水水解形成氧氯化锆，冷却后结晶出氧氯化锆晶体，经焙烧就得到氧化锆。

3.1.2　碱金属氧化物分解法

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_4 + H_2O$$

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2ZrSiO_3 + CO_2$$

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$$

反应后用水溶解滤去 Na_2SiO_4，Na_2ZrO_3 用水水解形成水合氢氧化物，再用硫酸进行纯化，然后用氨水调整 pH 值获得 $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot H_2O$沉淀，经焙烧得到氧化锆粉。

3.1.3　石灰熔融法

$$2CaO + ZrO_2 \cdot SiO_2 \longrightarrow ZrO_2 + CaSiO_4$$

焙烧后用盐酸浸出除去 $CaSiO_4$。

3.1.4 等离子弧法

将结英石砂注入高温等离子弧中，熔化并离解成 ZrO_2 和 SiO_2。凝固后 SiO_2 粘在 ZrO_2 结晶表面，用液体氢氧化钠煮沸，除去 SiO_2，得到 ZrO_2 和硅酸钠，经洗涤后得到氧化锆。对于 ZrO_2 粉体的合成大多采用液相法或气相法。

ZrO_2 陶瓷由于其独特的相变效应与高温氧离子导电现象使其得到越来越广泛的应用。在制作 ZrO_2 陶瓷的过程中，制得性能优良的粉末是关键的第一步。性能优良的粉末粒度要细且粒度分布范围窄。此外超细粉具有强烈的扩散能力，在烧结后期容易达到高密度甚至完全致密化。目前制作氧化锆粉末的方法可分为三种：固相合成法、液相合成法和气相合成法。其中液相合成法效率高、粉末颗粒质量好、设备比较简单，因而得到广泛的应用。液相合成法又可分为沉淀法、胶体法、水解法等。

3.1.5 沉淀法

沉淀法是在羧基氯化锆等水溶性锆盐与稳定剂盐的混合水溶液中加入氨水等碱性物质，以获得两者的氢氧化物共沉淀的方法。将共沉淀物干燥后一般得到的是胶态非晶体，经 500～700℃ 左右焙烧而制成 ZrO_2 粉末。用此法能制备品粒细小、化学均匀性良好且易烧结的粉料。在一般的共沉淀法中，过剩的沉淀剂随溶液中的全部阳离子同时沉淀下来，避免了有效阳离子的流失。采用共沉淀法制备 ZrO_2 粉末已日益成熟，有很多 ZrO_2 陶瓷粉末可用共沉淀工艺制备，如 ZrO_2/Al_2O_3，ZrO_2/MgO，ZrO_2/CeO，ZrO_2/Y_2O_3。

在共沉淀法制备 ZrO_2 粉的过程中 pH 值、沉淀处理工艺、燃烧温度和干燥工艺是影响沉淀及粉体性能的主要因素。研究发现，用水清洗凝胶产生硬团聚，球磨过程中不能打碎，而用酒精清洗的凝胶产生软团聚或无团聚，其烧结密度均匀，接近理论密度，这说明清洗介质对团聚结构有重大影响。

为了减少或消除团聚，需要在沉淀过程中和沉淀物漂洗脱水时加入有机大分子表面活性剂，如聚丙烯醇铵、聚乙二醇等，通过有

机大分子的位阻效应可减少团聚程度，改善粉末的性能。表面活性剂多选用与颗粒表面异种电荷、与欲去除杂质粒子同种电荷的表面活性剂。高分子表面活性剂一端紧密地吸附于颗粒表面，另一端尽可能地伸向溶液中，形成空间位阻，减少团聚。表面活性剂用量要适宜，如果颗粒表面吸附不足，另一端便与其他颗粒吸附聚积沉降。如果吸附过量，则伸向溶液的高分子长链相互缠绕，也使颗粒聚积沉降。

在干燥阶段，粉体中的毛细孔内存在气-液界面，在表面张力的作用下将颗粒与颗粒互相拉近形成“液桥”，最后造成硬团聚。如果消除具有巨大表面张力的气-液界面，或使颗粒被固定而不能互相靠近，则就不会造成硬团聚。按照这一基本思想，近几年来发展了超临界干燥法和冷冻干燥、喷雾干燥法制备氧化锆粉体。

3.1.6 胶体法

胶体法是合成粉料中各种前驱体在溶胶状态下混合均匀，固体从溶胶中析出。该法优点是：通过溶胶可将多种组分非常精确地混合均匀，最终合成出化学成分精确控制的粉料，这是沉淀法无法达到的；缺点是：生产率低，而且所用的原料比较昂贵。溶胶法中最常见的是溶胶-凝胶法和溶胶-沉淀法。

溶胶-凝胶技术在陶瓷领域有重要的位置，带动了该领域的发展。作为材料湿化学制备方法，它不仅可以用来制备陶瓷粉末，而且可以制备薄膜。此法是将金属氧化物或氢氧化物的溶胶转化为凝胶，再将凝胶干燥后进行焙烧，然后制得氧化物。从溶胶到凝胶，避免了晶粒的过分长大，从而可获得极小的颗粒（几个纳米到几十个纳米），而且颗粒尺寸分布范围窄。但是，在凝胶干燥和焙烧阶段仍可能生成团聚结构。大多数溶胶-凝胶工艺用有机溶剂作介质。由于有机溶剂具有表面张力且不易生成氢键，因此引起团聚程度不大。但用水作介质，则会造成严重团聚。溶胶-凝胶工艺是分子级可控工艺，利用溶胶-凝胶工艺，可制得纯度高且组成均匀的超细粉。而且如在材料形成初期在相当小的尺寸范围内进行控制，可望对超细粉的结构与性能进行改进。

溶胶-沉淀法是另一种制粉方法，此法是在锆盐溶液中加入有机化合物作为胶体沉淀剂，使两者在碱中共沉淀，生成由有机化合物构成的凝胶中分散金属氢氧化物复合体，将生成物进行焙烧，清除添加剂，得到 ZrO_2 粉末。通过在锆盐的水溶液中加醇，降低介质的介电常数，导致胶体粒子聚结，从溶胶中析出球形颗粒，最后得到 ZrO_2 球形颗粒。采用溶胶-凝胶法和溶胶-沉淀法，用相应的前驱体可以合成钇稳定的四方和立方 ZrO_2。

3.1.7 水解法

(1) 醇盐水解法 此法是将有机溶液中混合着锆和稳定剂的醇盐，进行加水分解的方法。这种方法可以制得微细而高纯度的、易烧结的粉料。$Zr(OR)_4$(R 为烷基)一般可溶于乙醇，遇水后很容易分解成乙醇和氧化物或共水化合物。用异丙氧锆 $Zr(OC_3H_2)_4$ 和 $Y(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 可水解合成立方 ZrO_2，最佳工艺制得的粉末粒度小于 100nm，比表面积达到 $100m^2 \cdot g^{-1}$，1400℃烧结，密度达理论密度的 99%。研究发现，醇盐溶液的时效时间、温度、水浓度对粉末的形貌有重大影响。

(2) 水热法 水热法制备 ZrO_2 的基本原理是：高温、高压下氢氧化锆在水中的溶解度大于常温、常压下在水中的溶解度，于是氢氧代锆溶于水中，同时析出氧化锆。水热法直接从溶液中生成 ZrO_2，避免了一般湿化学法需要经过高温燃烧、球磨这一可能形成硬团聚及混入杂质的步骤。通过控制一系列复杂的反应，可控制颗粒尺寸、成分，在某些情况下还可控制颗粒形状，且所合成的粉末中晶粒发育完整，团聚程度很低。水热法由于其特殊的优异性能而更多地应用于功能陶瓷领域，如压电陶瓷 PZT，氧传感陶瓷 FSZ，$BaTiO_2$ 陶瓷等，它是未来高技术陶瓷粉末生产的主要方法。同时由于其工艺比较简单，目前已投入工业化生产。

(3) 溶胶-乳化-凝胶法 这种方法是将含有 Zr^{4+} 的溶胶先放入含有有机分散剂的乳化液中分散、陈化、稳定，再将溶胶凝胶化，凝胶经过烘干、焙烧得到 ZrO_2 粉末。

3.1.8 喷雾热分解法

喷雾热分解法基本原理是：将锆盐和稳定剂的混合盐溶液喷入高温气氛中，散成无数小液滴，液相蒸发，液滴变小，随后因过饱和而析出固相，进而热分解直接生成所需要的 ZrO_2 粉。喷雾热分解过程雾化小滴液由于高温度梯度产生的内应力而使粉末破裂，所以制备的粉末疏松，比表面积大，但控制较难。在制粉过程中，为了得到尺寸细小的纳米粉，应降低初始液滴尺寸、降低油液表面张力、限制液滴密度。氧化锆陶瓷一般采用两种制造工艺，第一种制造工艺为稳定化和烧结同时进行，工艺简单，生产成本低。缺点为坯体收缩大，线收缩可达 25%～30%，因此，制品尺寸精度难以保证。第二种制造工艺能保证制品有稳定的质量，精确的尺小，缺点是工艺较复杂，成本较高。ZrO_2 陶瓷的成型与其他陶瓷没什么区别，可采用注浆、压制、挤制和热压铸法，注浆成型 ZrO_2 陶瓷是其特殊之处。以稳定 ZrO_2 为原料时，需将原料细磨至小于 5μm，采用pH＝1.3～1.8 的酸性泥浆注浆。以单斜 ZrO_2 和稳定剂为原料时，因泥浆中含单斜 ZrO_2 和稳定剂（CaO、MgO、Y_2O_3），该稳定剂多数溶于酸，所以只能采用碱性泥浆（pH＝8～9）。碱性泥浆注浆成型的制品较疏松，这是以为 ZrO_2 颗粒表面形成了一层溶剂化合物外壳，从而引起制品收缩大（达 30%左右），坯体强度低。为了解决这一问题，可采用不溶于酸的稳定剂，如 $CaZrO_3$、CaF_2 等，这样就可以用酸性泥浆注浆，方法为先制备 pH＝1.5 的单斜 ZrO_2 泥浆和 $CaZrO_3$ 泥浆，两种泥浆混合搅拌并调至水分约 30%和 pH＝1.5，即可在石膏模内进行注浆。$CaZrO_3$ 的合成可采用将细磨的 ZrO_2 和 $CaCO_3$ 混合，在 1250～1300℃下烧结。为了改善泥浆性能，有时可在泥浆中加入少量阿拉伯树胶。干压成型时可加入适量淀粉、糊糖、甲基纤维素等黏结剂。

ZrO_2 陶瓷的烧成温度与 ZrO_2 原料的纯度、颗粒大小、稳定剂种类及用量、坯体的致密程度等因素有关。烧成温度一般为1650～1900℃，高温保压时间 2～4h；由于 ZrO_2 制品热导率低，为使制品烧透，宜采用缓慢升温或延长保温时间。为了尽量保持高温固溶

相，宜采用快速烧结制成。

3.2 氧化锆陶瓷的粉料加工[1]

陶瓷材料烧结后很难进行机械加工，且加工成本十分昂贵，故人们一直在寻找一种适合复杂形状陶瓷部件的近净尺寸成型技术。20 世纪 90 年代初，美国橡树岭国家实验室发明的注凝成型技术满足了这一要求，它通过制备低黏度、高固相体积含量的浓悬浮体，基本实现近净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件。该技术的核心思想是把有机单体溶液与陶瓷粉料形成均匀混合的低黏度、高固相含量的浓悬浮体，加入偶联剂、催化剂和引发剂后，材料中的有机单体发生聚合形成三维网状结构，从而使浓悬浮体原位固化成型，获得高密度、高强度、均匀性好的坯体。该技术实际上是将传统的注浆成型工艺与有机化学理论巧妙地结合在一起。

在注凝成型中，浓悬浮体的低黏度与高固相体积含量是一对矛盾的因素。从胶体化学理论知道，加入合适的表面活性剂（即分散剂）可以改变固相颗粒的表面电负性，从而改变浓悬浮体的黏度。因此研究分散剂、固相体积含量与黏度之间的关系对于注凝成型技术有重要的指导作用。

在注凝成型工艺中，适量加入分散剂，可以使浆料的黏度降低，有助于制备低黏度、高固相含量的浆料。在一定范围内增加分散剂的量，浆料的黏度持续降低，并存在一最低黏度值。随着固相体积含量增加，颗粒间距变小，颗粒的排斥作用增大，故所需分散剂的量减少。大多数学者认为主要有两种机理存在：高聚物大分子的空间位阻稳定机理和双电层的电斥稳定机理。空间位阻机理认为，其可溶性基团向介质中充分伸展，充当稳定部分，阻碍颗粒沉降，起到稳定浆料的作用。在双电层的电斥稳定机理中，通常认为当固体颗粒分散在极性溶剂中时，在固体表面与溶液内部会形成扩散双电层。当两个带同号电荷的胶体质点在溶剂中相互接近而发生双电层重叠时，会产生静电排斥作用，这种排斥作用随表面电性分布而改变。加入分散剂可以改善颗粒的表面电性，使

颗粒双电层的 Zeta 电位变化，故可以使颗粒间的排斥力大幅增加，从而使浆料的分散性改善。通过配制高固相含量、低黏度的浆料，调整有机物配比，控制干燥速率，制定最佳烧成制度，最终得到达理论密度 99.8%的致密 ZrO_2 陶瓷部件。图 3-1 是固相体积含量为 53%(体积分数) ZrO_2 陶瓷烧结体断面的 SEM 形貌图。由图可以看出，固相含量为 53%(体积分数)的 ZrO_2 烧结体内存在一定量的气孔 。

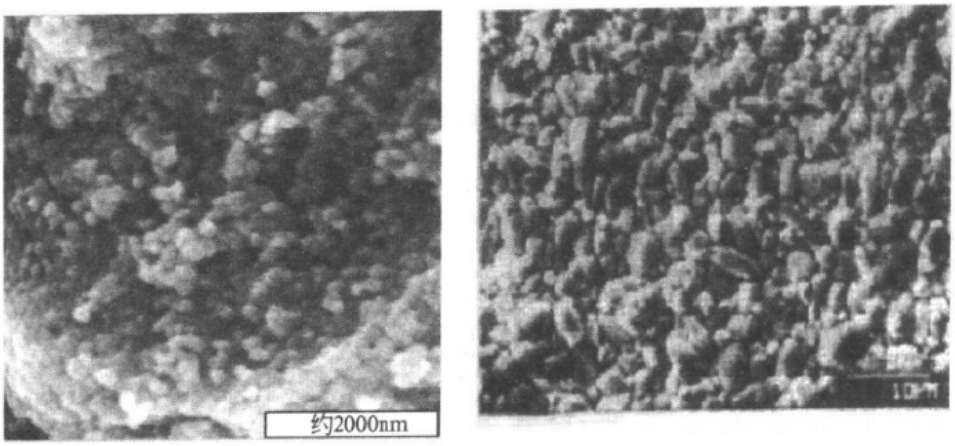


图 3-1　53%(体积分数)ZrO_2 陶瓷烧结体断面形貌的 SEM

Fig. 3-1　SEM image of fracture surface of the 53vol%ZrO_2(3Y) materials

随固相体积含量增加，使浆料黏度达最低值所需加入的分散剂量呈下降趋势。通过制备低黏度、高固相体积含量的 ZrO_2 浆料，并对干燥过程及烧结制度进行优化处理，最终获得达理论密度 99.8%的致密 ZrO_2 陶瓷。获得高性能氧化锆陶瓷的关键是制备高纯、均匀分散的氧化锆超细粉。近十几年来，国内外陶瓷研究工作者研究开发了许多 ZrO_2 超细粉的制备技术，有些已投入工业化生产 。所谓超细粉 (ultra-fine powder) 通常是指平均粒度为 0.01～0.1 μm 的粉末 。为了制得纳米陶瓷，必须首先制备出纳米级陶瓷粉末。传统的粉末制备方法已不能满足要求，必须采用新的粉末制备方法。纳米材料的制备一般可分为化学法、物理法等。化学法如湿化学法 (包括共沉淀法、乳浊液、水热法、直接沉淀法、均一沉淀法等)、化学气相法 (CVD 法)、溶剂蒸发法等。

3.2.1 氧化锆微细粉末的制备方法

（1）共沉淀法　这是一种较为古老的方法。它是利用各种在水中溶解的物质，经反应生成不溶解的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、醋酸盐等，再经加热分解而成高纯度超微粉。例如在 $ZrOCl_2$ 的水溶液中加入氨盐分散剂 $(NH_4)_2SO_4$，用氨水沉淀、分离、水洗、烘干、球磨、煅烧后制得 ZrO_2 超细粉。化学沉淀法工艺简单，所得粉料性能优良，故得到广泛应用。但是应用该方法制备高纯度超细粉时，由于在洗涤后的沉淀物中，初始溶液中的阴离子及沉淀剂中的阳离子的少量残余物的存在，对粉末的烧结等性能有不良影响。另外，由于粉末具有很高的比表面积，干燥后易结成团块，可用乙醇、丙醇、异丙醇或异戊醇等做分散剂，进行适当的球磨分散，也可加入适当的表面活性剂和助活性剂，控制 ZrO_2 超细粉的粒径。沉淀法中最重要的方法是化学共沉淀法，它是在羟基氯化锆等水溶性锆盐与稳定剂盐的混合水溶液中加入氨水等碱性物质，以获得两者的氢氧化物共沉淀的方法。将共沉淀物干燥后一般得到的是胶态非晶体，经 500～700℃左右焙烧而制成 ZrO_2 粉末。用此法能制备品粒细小、化学均匀性良好且易烧结的粉料。在一般的共沉淀法中，过剩的沉淀剂使溶液中的全部阳离子同时沉淀下来，避免了有效阳离子的流失。采用共沉淀法制备 ZrO_2 粉末已日益成熟，有很多 ZrO_2 陶瓷粉末可用共沉淀工艺制备，如 ZrO_2/Al_2O_3，ZrO_2/MgO，ZrO_2/CeO，ZrO_2/Y_2O_3。在共沉淀法制备 ZrO_2 粉的过程中 pH 值、沉淀处理工艺、煅烧温度和干燥工艺是影响沉淀及粉体性能的主要因素。研究发现，用水清洗凝胶产生硬团聚，球磨过程中不能打碎，而用酒精清洗的凝胶产生软团聚或无团聚，其烧结密度均匀，接近理论密度，这说明清洗介质对团聚结构有重大影响。产生这种差异的原因主要有以下几点：第一，水的表面张力是酒精的三倍，因此，水的毛细管力是酒精的三倍，这就导致水清洗的凝胶中形成硬团聚。第二，固体粒子在水中的溶解度和酒精中的溶解度不同。氢氧化物在水中的溶解度大于在酒精中的溶解度，随着悬浮液的干燥，溶质可能黏着粒子，形成硬团聚。第三，用水清

洗时，相邻沉淀通过水中氢键的搭接很容易形成“液桥”，在干燥和煅烧的过程中造成严重团聚。为了减少或消除团聚，需要在沉淀过程中和沉淀物漂洗脱水时加入有机大分子表面活性剂，如聚丙烯醇铵、聚乙二醇等，通过有机大分子的位阻效应可减少团聚程度，改善粉末的性能。表面活性剂的选用，主要根据颗粒表面和要去除杂质离子的带电情况。表面活性剂多选用与颗粒表面异种电荷、与欲去除杂质粒子同种电荷的表面活性剂。当粉末颗粒吸附了离子型表面活性剂后，带同种电荷而相互排斥。高分子表面活性剂一端紧密地吸附于颗粒表面，另一端尽可能地伸向溶液中，形成空间位阻，减少团聚。表面活性剂用量要适宜，如果颗粒表面吸附不足，另一端便与其他颗粒吸附从而聚积沉降。如果吸附过量，则伸向溶液的高分子长链相互缠绕，也使颗粒聚积沉降。在干燥阶段，粉体中的毛细孔内存在气-液界面，在表面张力的作用下将颗粒与颗粒互相拉近形成“液桥”，最后造成硬团聚。如果消除具有巨大表面张力的气-液界面，或使颗粒被固定而不能互相靠近，就不会造成硬团聚。按照这一基本思想，近几年来发展了超临界干燥法和冷冻干燥、喷雾干燥法制备 ZrO_2 粉体。

在粉末的制备初期，沉淀粒子的分散状态对团聚体的形成也有重要的影响。在沉淀产生之前，向溶液中加入某种活性剂可取得较好的效果。此外，在沉淀的产生及漂洗过程中，采用超声波分散，可有效地防止粉体团聚现象并大幅度提高沉淀清洗效率。利用氧化物共沉淀法制备超细烧结粉末，由实验证明，影响最终密度的重要参数是粉末的聚集状态。在这项工作中可以看出，氧化物共沉淀可以提供稳定的（$MgO/Y_2O_3/ZrO_2$），并且这些粉末的聚结状态取决于最终冲洗的方法。自化学反应中得到的胶体中含有氯离子会阻碍含有 ZrO_2 陶瓷的致密化，因而必须用大量蒸馏水或无水乙醇冲洗。冲洗方法有以下几种：抽滤法、电渗洗法、倾析法。倾析法就是加蒸馏水于反应得到的液体中，待沉淀分层后，将上层溶液倒掉，洗涤数次，直到完全除去氯离子，以硝酸银判定。为了研究清洗对结果的影响，每种沉淀分为两组，一组进一步用蒸馏水冲洗，

而另一组用100%的无水乙醇冲洗。在离心沉淀器中滤除余下的液体，然后110℃下干燥13h，先将干凝胶逐一置于研钵捣碎，再加酒精球磨12h，完全干燥。将成型后的坯体置于炉中，自60℃烧至200℃去塑（保温时间为1.5h/100℃），然后降温 。将去塑后的坯体自然升温至800℃，然后大气常压下升至1200℃和1400℃，其中每隔100℃保温1h，然后降温。800℃以前每隔100℃保温1h，800℃以下自然冷却（注意：因为ZrO_2相变温度为1170℃，所以在1100～1200℃时，应缓慢升温，使氧化锆相变充分，结构均匀）。凝胶体和焙烧粉末都可用电子显微镜和X射线衍射仪测定微粒尺寸。焙烧粉末的X射线衍射曲线如图3-2所示，其中不规则峰说明氢氧化物沉淀是非晶体，当温度升高到1200℃时，仅改变峰的宽度，使之更窄，表现出一个增加的晶体尺寸，说明在此温度下坯体已经开始形成晶体，亦即在1200℃左右粉料已经开始成瓷。

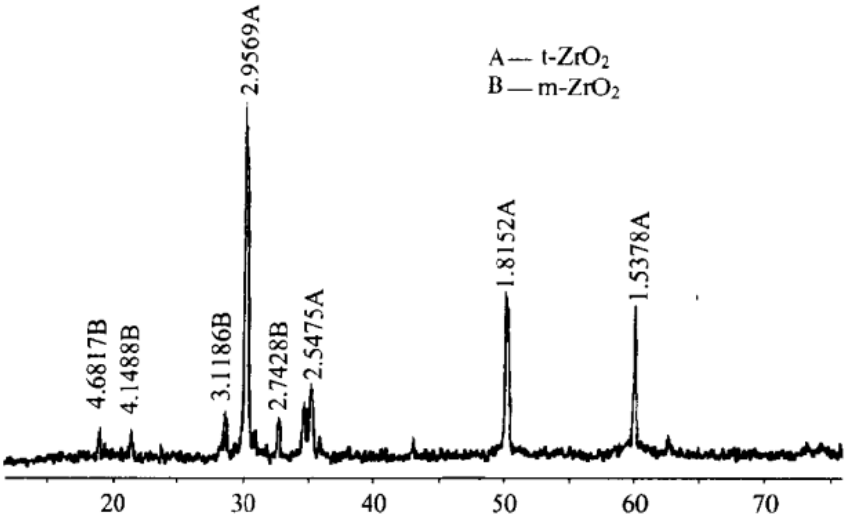


图3-2　氧化锆X射线衍射图

Fig. 3-2　XRD pattern of ZrO_2

由上述分析可以得到如下结论：①化学共沉淀法制成细颗粒、高活性、均匀性好的ZrO_2粉料，且工艺流程并不复杂，适于规模生产；②化学共沉淀法制备的微粉可以降低烧成温度，大约在1400℃可节约大量能源 ；③以乙醇冲洗可以使粉料均匀，水洗凝

胶沉淀能产生结块，这种成型时不能破碎的结块导致局部致密和大量残余气孔，酒精冲洗的凝胶不易产生结块，烧结均匀，可达理论密度。

(2) 溶胶-凝胶法　采用水解法时要用大量昂贵的有机金属化合物，而且作为溶剂的有机物常常是一些有毒的物质。另外，反应过程缓慢，既不经济也不稳定，溶胶-凝胶法可以避免以上缺点。溶胶-凝胶法指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经热处理而成氧化物或其他化合物固体的方法。该技术目前已开始成为一门新的独立的学科 。制备 ZrO_2 超细粉时，首先在 $Zr(OH)_4$ 水溶液中加入 ZrO_2 的稳定剂，如 MgO、Y_2O_3、CaO 等的硝酸盐化合物，然后加入硝酸，把 pH 值调至 5.5～6，待溶胶凝聚后，于 70℃左右脱水，然后加热到 400～ 700℃，就可得到 ZrO_2 超细粉。制备流程以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料，用去离子水制成一定浓度的原料液，搅拌条件下滴加沉淀剂制成水合 ZrO_2 胶体，于 70℃恒温加热 1h 后陈化制备成凝胶，抽滤并洗涤凝胶直至无 Cl^- 存在，干燥凝胶，并经高温煅烧制成纳米级 ZrO_2 粉体。由于粒子尺寸微小，造成热力学和动力学的不稳定而引发团聚，对于纳米粒子，表面原子所占的比例极大，而且具有巨大的比表面积。表 3-1 列举了不同粒径的粒子表面原子所占的比例和比表面积的计算值。从表 3-1 可见，随着粒子直径变小，表面原子占粒子总原子数的比例剧增。由于表面原子只有三面甚至两面受相邻原子的束缚，因此纳米粒子之间、分子间的范德瓦尔斯力，氢键作用，静电效应和酸碱偶合等因素都表现得很强烈，粒子具有极大的表面能，处于热力学不稳定状态。粒子间的量子隧道效应、电荷转移、界面原子偶合和悬空键位配位都会使纳米粒子产生界面或固相反应，这些物理或化学作用导致了团聚的产生。极高的表面和极大的接触界面又使晶核易于形成，如果温度、混合状态、pH 值、浓度等条件合适，晶粒的生长速度是异常迅速的，粒子这种动力学不稳定促成了粒子聚集状态增大的自发过程的产生。综上所述，研究并确定纳米粒子稳定的条件是防止团聚产生的根本出发点。

表 3-1　超细颗粒的表面原子比例和比表面积

Tab. 3-1　Surface atomes proportion and the area to weight of superfiner powder

粒径/nm	原　子　数	表面原子比例/%	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
100	30000	20	90
50	4000	40	180
20	250	80	450
10	30	99	

制备超细 ZrO_2 粉体的每一步骤都有可能产生团聚，原料液的浓度、沉淀剂的种类及其加入方式、pH 值的大小、制备凝胶的温度和陈化的时间、洗涤的溶剂选择、干燥脱水的条件以及煅烧的条件等直接影响到胶粒的尺寸及胶体的稳定性，从而决定了纳米粒子的粒径及其分布。以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 为原料，制备锆盐原料液，在搅拌条件下加入沉淀剂生成的氢氧化锆胶体，是一种高度含水的沉淀物。Jones 与 Noraman 认为，这种胶体的分子式可表达为 $[Zr(\mu\text{-}OH)_8(OH)_8(H_2O)_8] \cdot xH_2O$，结构式如图 3-3 所示[2]。在这一结构中，架桥羟基中的氧原子处于两个锆原子之间，非架桥羟基中的氧只与一个原子发生联系，而配位水完全由于静电引力或其他短程力而与锆原子交联，这些羟基及水分子与锆原子的键合力的大小关系为：架桥羟基＞非架桥羟基＞配位水＞自由水。由于结合能的不同，干燥过程中首先失去的是自由水，其次是配位水和非架桥羟基的脱除，最后失去架桥羟基。

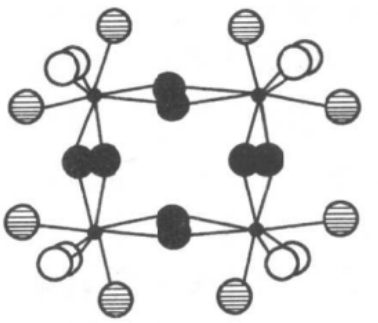


图 3-3　$[Zr(\mu\text{-}OH)_8(OH)_8(H_2O)_8] \cdot xH_2O$ 结构式

Fig. 3-3　Structure formula of $[Zr(\mu\text{-}OH)_8(OH)_8(H_2O)_8] \cdot xH_2O$

●—架桥羟基；○—配位水；●—Zr；◍—非架桥羟基

随着液体的不断蒸发，颗粒相互靠拢和聚集，为产生团聚创造了条件，尤其是非架桥羟基的脱水反应的发生，使原来的氢键连接变成了化学键连接，从而产生了硬团聚。

由以上分析得知，减小非架桥羟基的数目或者改变颗粒的表面状态，避免因非架桥羟基之间脱水反应而产生化学键，都是使团聚得以控制的途径。

根据胶体化学理论，形成一个稳定的胶体体系可从两个方面着手，一是增大胶粒之间的静电斥力；二是增大胶粒的位阻，使胶粒难以聚集。实验已经证明，在制备胶体过程中加入适量的高分子聚合物型的表面活性剂可以取得满意的效果。如果在沉淀过程中添加非离子表面活性剂聚乙二醇（PEG），胶粒表面电性发生改变，Zeta电位有所下降，如果控制 pH 值为 9.5，就可使胶粒间既具有空间位阻效应又具有静电效应，从而使胶体处于均匀分散状态。团聚体主要产生于湿凝胶的处理和固液分离过程，胶体粒子相互交联成链状或网状的结构，形成湿凝胶，湿凝胶需要经过洗涤，彻底除去 Cl^-，因为 Cl^- 的存在，使胶粒之间由于“盐桥”的作用而产生硬团聚，如果采用水洗涤系统，则非架桥羟基又是产生硬团聚的主要根源，因此，采用甲醇、乙醇或异丙醇进行洗涤，原氢氧化锆的非架桥羟基为甲氧基或乙氧基、丙氧基所取代，使颗粒之间不能以氢键相连，干燥过程中也不会产生键合形成化学键，从而达到消除团聚的目的。湿凝胶在水洗处理后，原加入的 PEG 已经被洗涤掉，这时如果添加少量大分子的 PEG，由于表面活性剂具有比水更小的表面张力，其疏水基键合凝胶表面的羟基，不能引起粒-粒间的相互作用，也阻止了团聚的产生。

干燥过程中，随着凝胶中液体的挥发，出现凝胶体积收缩，凝胶孔塌陷和液体表面力作用增加，颗粒易于聚集而团聚，因此，采用恰当的干燥方法是控制干燥过程中产生团聚的根本途径。利用醇类置换胶粒表面的配位水分子，并以烷氧基取代颗粒表面的非架桥羟基，消除了由于氢键作用而产生的化学键合作用，使团聚得到控制。将凝胶冷冻使其中水分冻结成冰，然后在低温低压下升华除水干燥，一方面水在冻结成冰时体积膨胀，另一方面这种工艺没有形成气-液界面，因而避免了液相水的表面张力的影响。胶粒之间距离处于疏松状态不至于聚集成大颗粒，控制了团聚。

制备纳米级微粉时，团聚体的产生是较普遍的现象，尤其是硬团聚体的产生会大大降低纳米陶瓷一些优良的性能，其前驱体表现吸附的水分产生很大的毛细管力，造成凝胶在干燥和煅烧时产生显著的体积收缩，结果形成强度很高的硬团聚体。为除去水分，常采用乙醇洗涤脱水法，但脱水效果仍不够理想。采用非均相的共沸蒸馏法对 $Zr(OH)_4$ 湿凝胶进行脱水处理的试验，结果表明以正丁醇作为共沸蒸馏的夹带剂时，能产生良好的脱水作用，克服团聚效果明显。以日立 H-800 型透射电镜进行粉体 TEM 观察，以 NSKC-1 型粒度分析仪测定微粉粒径大小及分布，结果见图 3-4、图 3-5。

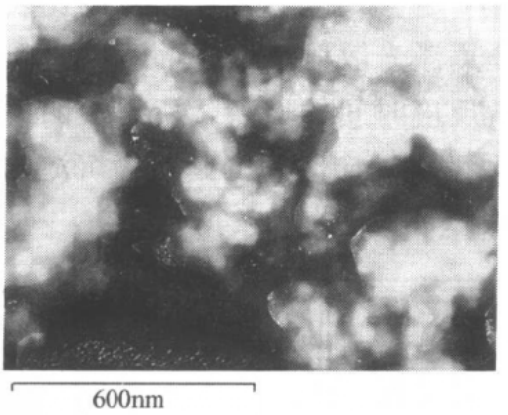


图 3-4　ZrO_2(3Y)粉体的 TEM 像

Fig. 3-4　TEM micrograph of ZrO_2(3Y) powder

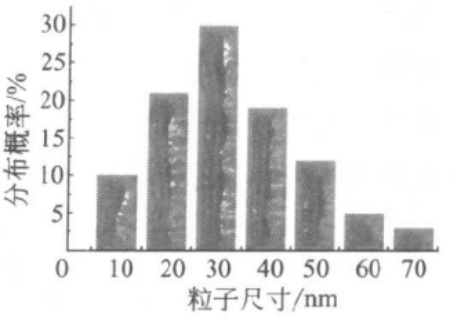


图 3-5　ZrO_2(3Y)粉体的粒径分布

Fig. 3-5　The grain distribution of ZrO_2(3Y) powder

(3) 乳浊液法　这是一种比较新颖的粉体制备方法，即乳浊液法，用这种方法可以制得粉末性能非常好的纳米超细粉体。将纯度大于 99%的 $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 和 $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 晶体溶解于蒸馏水中，配成一定浓度的溶液，按 Y_2O_3 含量为 3%（摩尔分数）分别量取两种溶液并配成混合溶液。将混合液逐渐加入含 3%（体积分数）乳化剂的二甲苯溶剂中，不断搅拌并经超声处理形成乳浊液。在这种乳浊液中盐溶液以尺寸为 10～30μm 的小液滴形态分散于有机溶剂中。往乳浊液中通氨气，使分散的盐溶液小液滴凝胶

化，然后将凝胶放入蒸馏瓶中进行非均相的共沸蒸馏处理。经过蒸馏处理的凝胶进行过滤，同时加入乙醇清洗，目的是尽可能地滤去剩余的二甲苯和乳化剂，滤干的凝胶于红外灯下烘干，最后在700℃，1h条件下燃烧即得 $Y_2O_3 \cdot ZrO_2$ 粉体。

用X射线衍射法（XRD）测定了粉体的相组成，图3-6为粉体的X射线衍射谱。由图可知，粉体只含有四方相氧化锆，这是乳浊液法粉体制备技术的一个特点。如果把这种现象看成是类似于对纳米级尺寸的晶粒进行了造粒处理，那么粉体的这种特点可能有利于粉体素坯的成型。表3-2是不同的加热时间所得粉体的粒径和比表面积。从表3-2可知，虽然加热时间对粉体颗粒的大小影响不很大，对其比表面积却有很大的影响，加热时间过短，粉体的比表面积大。粉体的团聚严重。表3-3是用激光散射法测得的不同时间所得胶团的粒度，表3-3表明，随着反应时间的增加，所得胶团的有效粒径减小，粒度分布变窄，说明随着反应时间的延长，沉淀的分散性能变好，这和上面分析的结果是相吻合的。

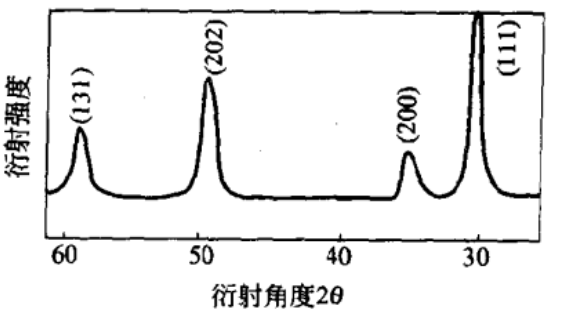


图3-6 ZrO_2 粉体的XRD谱

Fig. 3-6 XRD pattern of ZrO_2 powder

表3-2 不同的加热时间所得粉体的粒径和比表面积

Tab. 3-2 Diameter and the area to weight of powder at different heating time

加热时间/h	颗粒直径/nm	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
1	10～15	46
5	10～15	65

表 3-3 激光散射法测得的不同时间所得沉淀的粒度

Tab. 3-3 Precipitate diameter measured by Laser Scattering Method at different time

时　间/h	有效直径/nm	分 散 性
1	585.9	0.289
3	375.2	0.248
5	316.1	0.191

可以得到如下结论：①醇-水溶液加热法制备纳米 ZrO_2(3Y)粉体的反应过程可根据不同沉淀的产生分为几步进行，其结果是，$Y(OH)_3$均匀地分布在 $Zr(OH)_4$ 凝胶中间；②只有当加热的温度足够高使得溶液的介电常数小于 25 时，沉淀才可能发生；③加热时间必须足够长，使反应完全，过短的加热时间致使沉淀不够完全，容易产生团聚。

(4) 蒸发法　蒸发法包括喷雾热分解法和溶液蒸发热分解法。喷雾热分解法（spray pyrolysis，简称 SP 法）生产 ZrO_2 一般是用醋酸氧锆等有机锆为原料配以稳定剂等添加剂制得反应前驱液，然后将混合溶液在一定压力下喷射到热反应源中，水分迅速蒸发，反应物受热迅速分解生成 ZrO_2 粉末，再经过收集管将产物收集。该法的优点是化学计量可以精确控制并省去了后继煅烧步骤，而且反应迅速，产品组成均一，缺点是盐类分解时会产生大量有害气体，不利于环保。溶液蒸发热分解法原理是利用金属溶液中水分的蒸发去除水分的同时金属盐热分解而得到产品，方法操作简便，但耗能大且易引起凝聚，制得颗粒也相对较粗。不管是沉淀法还是水解法，都存在着胶状物难于沉淀，水洗、过滤粉料中易于混入杂质等问题。采用溶剂蒸发法就不存在这些问题，如冰冻干燥法、火焰干燥法、喷雾干燥法、临界流体干燥法等。将锆的硝酸盐、氯化物的酒精混合液或锆的丁基醇盐喷雾燃烧，能得到 0.1μm 左右，形状比较均匀的 ZrO_2超细粉。用这个方法制备的 ZrO_2超细粉具有很高的比表面积，多用做催化剂材料。

(5) 超临界合成法　超临界条件下合成的纳米氧化锆粉体具有

高的表面积和集中的细孔分布，显示出高的催化活性。它是以聚氧乙烯型非离子表面活性剂（PEO）为模板剂，丙醇锆为前驱体，在超临界乙醇中直接合成具有四方形骨架介孔氧化锆分子筛。在超临界状态下，降低压力可导致过饱和的产生，而且可达到高的过饱和速率，晶体在超临界流体中结晶。由于这种过程在准均匀介质中进行，能够更准确地控制结晶过程。

（6）气相法　化学气相沉淀法（CVD）是很有前途的一种新方法，它是在一定的反应条件（－300℃，5h，＜101325Pa）下的反应前驱物（如乙酰丙酮锆）蒸气在气态下分解得到 ZrO_2，ZrO_2 形成时具有很高的过饱和蒸气压，其自动凝聚形成大量的晶核，这些晶核在加热区不断长大，聚集成颗粒，随着气流进入低温区急冷，颗粒生长聚集晶化的过程停止，最终在收集室内收集得到纳米粉体。CVD 法可通过选择适当的浓度、流速、温度和组成配比等工艺条件实现对粉体组成、形貌、尺寸、晶相等控制。用 CVD 法制备 ZrO_2 微粉由于设备条件要求很高，目前还难以推广。

（7）化学气相合成法（Chemical Vapor Synthesis，CVS）CVS 法是由惰性气体冷凝法经过改进发展起来的。CVS 法的原理是将一种挥发性的金属有机物前驱体在减压下热分解而制成粉体。具体合成 ZrO_2 反应过程如下：用氦气气流（99.99%He）与叔丁基锆（前驱体）一同喷入反应区，另外为保证产品能完全氧化，同时通入氧气流。氦气与氧气流量控制比例为 1∶10，气流压力由一蝶式阀控制保持为 1000Pa，反应器被加热至 1000℃，气流经过反应器时锆的化合物被分解，形成细小的氧化物纳米颗粒，最后利用温度梯度将微粒收集下来。CVS 法的优点是分子或原子形成纳米微晶过程完全是在一均匀状态气相下进行的，因而易得到均匀成核的微粒（可制备出 5nm 的 ZrO_2 微粉），温度压力及气体的流动容易精确控制，实验具有可重复性，但前驱物较昂贵，而且 CVS 法的产量较低。

（8）低温气相水解法　低温气相水解法原理是利用 $ZrCl_4$ 与水在气相中反应而制备出 ZrO_2 微粉的方法。$ZrCl_4$ 在 270～300℃下

被蒸发，与纯氮气（约 99.99%）一起喷入反应器，同时将水蒸气喷入。两种气流迅速混合、反应，在 101325Pa 下生成 ZrO_2 纳米微晶，生成的气溶胶在反应器出口滤出，废气用水夹套管冷却然后洗涤。主要反应方程式为

$$ZrCl_4 + 2H_2O = ZrO_2 + 4HCl$$

$$ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + 2Cl_2$$

低温气相水解法可制得高比表面积低团聚粉体，反应过程可连续进行，缺点是气相水解 $ZrCl_4$ 时会产生 HCl 气体，HCl 可被 ZrO_2 吸收造成氯离子污染，因而需经 500℃左右的热处理。用此方法可合成 10nm 以下的 ZrO_2 微粉。

（9）气相置换法　气相置换法是利用 $ZrCl_4$ 气体与 Fe_2O_3 固体反应来制备 ZrO_2 的。其具体步骤是，先在 ϕ1cm×5cm（内径）的石英管中分开放置锆金属和三氧化二铁，石英管抽真空并在低压（约 13Pa）下保持 1h 以去除固体吸附的气体，然后通入一定量的氯气并密封，反应条件为 12～48h，450～950℃，0.1MPa，反应结束将气体放出收集样品。主要反应方程式如下

$$Zr(s) + 2Cl_2(g) = ZrCl_4(g)$$

$$2Fe_2O_3(s) + 2ZrCl_4(g) = 4FeCl_2(g) + 2ZrO_2(g) + O_2(g)$$

$$2FeCl_2(g) + Zr(s) = ZrCl_4(g) + 2Fe(s)$$

气相置换法是制备 ZrO_2 的新方法，是一种新的尝试，缺点是固相易含有杂质，原料昂贵，反应条件不易控制等。

3.2.2　微粉的干燥

用湿化学法制备纳米 ZrO_2 粉体要解决的一个关键问题是如何进行颗粒的干燥以消除或减少由此过程产生的团聚。粉体在干燥过程中产生团聚的机理一方面是由于粒子越小表面能越大，另一方面是因为固液界面的存在及液体表面张力作用使胶体中液体在挥发过程中，极易产生凝胶孔的塌陷及颗粒的聚集和长大，因此，采用适宜干燥技术和工艺条件是十分重要的。根据目前研究现状提出的干燥方法有直接高温煅烧法、冷冻干燥法、喷雾干燥法、超临界流体干燥法、溶剂置换干燥法等。

（1）直接高温煅烧　直接高温煅烧是将沉淀物置于高温中，干燥脱水与高温煅烧脱水起发生，这种方法虽然较经济简便，但易产生硬团聚，因而难以得到令人满意的纳米颗粒。

（2）冷冻干燥法　冷冻干燥法是将凝胶冷冻成冰，然后在低温低压下升华除水干燥，这充分利用了水的特性和表面能与温度的关系。当水冷冻成冰时，体积膨胀变大，水在相变过程中的膨胀力使得原先相互靠近的胶体颗粒被胀开，同时冰的生成使胶粒在其中的位置被固定而限制了胶粒的布朗运动及相互接触，从而防止了纳米粒子在干燥过程中的聚集，有效地防止团聚的形成。冷冻干燥法所制得粉体组成均一，不需粉碎处理、纯度高，但工业装置造价高，能耗大而且设备效率低，实现工业化有一定的难度。

（3）超临界流体干燥（Supercritical Fluid Drying，SCFD）超临界流体是指压力和温度分别高于临界压力和临界温度的流体。它具有许多重要和独特的性质，如它的密度与液体相近而黏度却与气体相近，扩散系数比液体高出约100倍，在超临界状态下，不存在汽-液界面，表面张力和毛细管作用力也被消除，而且由于它能显著地溶解难挥发物质，其溶解能力随着温度、压力的变化而变化。因此，用此法只要适当控制操作条件便可使凝胶中的液体脱出而不影响凝胶的骨架，不会产生团聚。超临界流体干燥技术是制备纳米材料的一种新技术和新方法，制得的粉体具有良好的热稳定性，且具有收集性好、制样量大、溶剂回收率高和样品纯等特点。不过，由于超临界流体干燥一般都在较高压力下进行，所涉及的体系也比较复杂，需要进行工业放大过程的工艺和相平衡研究才能保证提供工业规模生产的优化。

（4）溶剂置换干燥法　溶剂置换干燥法是将胶体在强力机械搅拌下与烷氧基有机溶剂混合，有机溶剂与胶体中的水分发生置换作用，将得到的悬浮液共沸蒸馏处理，这样胶体内水分以共沸物的形式被带出脱除，当胶体内水分子完全被脱除后再升温至有机物沸点以上将有机物蒸出，即结束干燥。过程中由于醇类置换了胶粒表面的配位水分子，并以烷氧基取代颗粒表面的非架桥羟基，消除了由

于氢键作用而产生的化学键合作用，使团聚得到控制。此方法可有效地对湿化学法形成的胶体进行脱水处理，能制成极疏松的 ZrO_2 粉体，制得粉体具有优良的烧结性能。

（5）喷雾干燥法　喷雾干燥法是将过滤洗涤处理后的沉淀物配制成一定含固量的浆料，以一定压力喷射成雾状并与高温热源接触，浆料内水分被迅速加热蒸发，从而使沉淀物得以干燥。喷雾干燥法易于实现连续生产，但需要专用设备（如喷雾干燥器），对操作条件及过程控制要求较高，且还需颗粒收集和废气处理等后继工序。

3.3　氧化锆陶瓷的成型

利用平均粒径为 20nm 的 ZrO_2 粉末进行塑性挤制成形，在胶黏剂含量为 2%～6%（质量分数）范围内，可塑性指标（1.0～4.0）与可塑性黏土相当，但也具有高含水率 40%～60%（质量分数），1650℃，4h 烧结相对密度为 99.5%，晶粒尺寸 3～10μm。纳米粉末的小粒径导致泥团的高表面张力，使之具有高可塑性，而纳米粒子表面吸附大量水分（体积分数>80%）构成可滑动界面是产生类超塑性和低生坯密度的原因。四方多晶氧化锆（Y-TZP 的共沉淀法制备，Y_2O_3 摩尔分数 2.8%，杂质含量小于 0.1%，比表面积 40.37 $m^2 \cdot g^{-1}$）粉末形貌如图 3-7 所示[3]。将粉末先湿法球磨 5h，经过滤，阴至半干，再用 10%（质量分数）的聚乙烯醇（PVA，聚合度 1500～3000，进口分装）水溶液和水调和粉末至一定水量，真空调泥、陈腐 24h。将挤制陈腐的泥条做成直径 4.5mm 的球，在可塑性测定以上测定可塑性指标，即在工作水分下黏土受外力作用最初出现裂纹适应力与应变的乘积。挤制成型是在自制的真空挤制成型机上进行的，挤嘴内径 15mm，挤嘴锥角 20°。挤制的实心柱状坯体先分别保温 2h，除去水分和 PVA，再升温至 1350～1650℃，在空气中保温 4h 烧结。用排水法测定开口气孔率和相对密度，用扫描电子显微镜观察烧结体表面显微结构。

图 3-8 给出了 PVA 添加量（以 ZrO_2 粉末干粉计，外加量）与

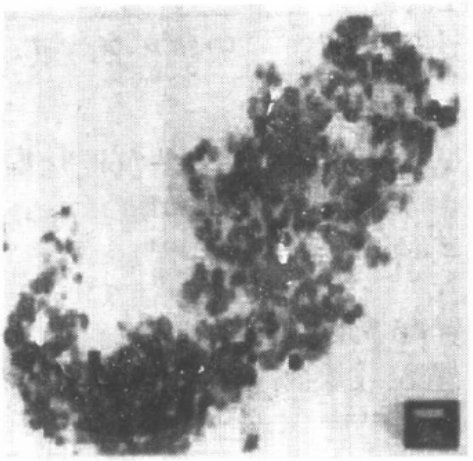


图 3-7　ZrO_2 粉末的 TEM 照片

Fig. 3-7　TEM micrograph of ZrO_2 powder

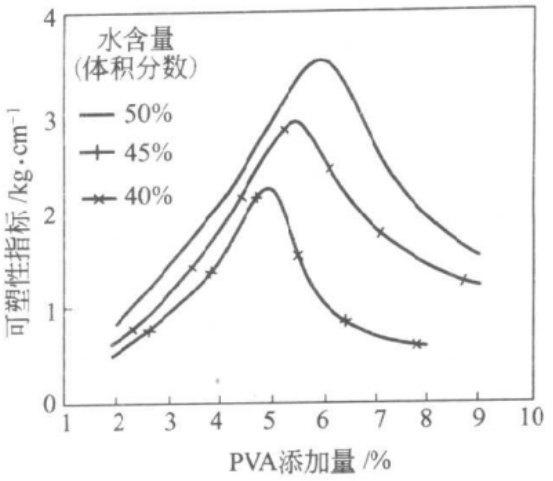


图 3-8　PVA 添加量与可塑性指标的关系

Fig. 3-8　The relations between PVA and plasticity

可塑性指标的关系。可塑性指标随 PVA 量增加先上升，至最大值后又下降。随含水量增加，最大值的位置向高 PVA 含量方向移动。产生这一结果的原因应归功于泥团内毛细管力和高分子粘接力的变化。无 PVA 化时，颗粒之间的结合力只有毛细管力。PVA 加入后，在毛细管力的基础上叠加了高分子粘接力。PVA 通过它的羟基—OH 与 ZrO_2 表面产生配位键和氢键，将一个个 ZrO_2 颗粒吸附在一起，PVA 含量增加，吸附力增加，可塑性增加。当 PVA 在 ZrO_2 表面的吸附量达到饱和时，可塑性指标达到最大。若继续增加 PVA，它不再吸附 ZrO_2 颗粒而是自身成膜。因 PVA 膜很容易受剪应力而破坏，破坏的 PVA 膜因其共价键的方向性不易重组，导致颗粒间的结合力下降，所以 PVA 过多反而使可塑性下降。在一定范围内随含水量增加，可溶解的 PVA 量增加，达到 ZrO_2 饱和吸附的 PVA 量也随之增加，对应的可塑性指标向高 PVA 方向移动。

由上述分析知：①可塑性指标随胶黏剂含量和含水率变化达到最大值，在胶黏剂含量为 6%（质量分数），含水率为 44%（质量分数）时可塑性指标最高，为 4.0，与强可塑性黏土相当。②团泥

的应力应变曲线在低应力区呈现类超塑性。③干燥曲线与普通陶瓷相同，但停止干燥收缩的含水率下降至10%（质量分数），比普通微米亚微米粉末泥团低约10%（质量分数）。④生坯具有低相对密度（最高不超过27%）、高烧成收缩率（47%）、高烧成温度（1650℃）和较大颗粒尺寸（3～10μm）。

产生上述现象的原因在于：纳米颗粒的小粒径导致高毛细管力，它对高可塑性负责；同时纳米粉末的巨大比表面积使其吸附的水化膜体积（体积分数80%）高于颗粒本身的体积，这造成了类超塑性及低生坯密度和高烧成收缩率。

ZrO_2既可用做功能材料，又可以用做工业催化剂的载体、添加剂或活性组分，在CO_2加H_2合成甲醇反应中具有重要作用。

关于气孔尺寸分布对烧结和显微结构发展的影响已有不少的报道。相同粉体素坯的气孔尺寸分布的变化常常是由于一次颗粒的团聚所引起，研究中表明，不仅密度，致密化速率也受气孔尺寸分布的极大影响。对显微结构的研究发现，素坯中的大气孔越多，则烧结密度越低。极端情况下，当气孔尺寸为双峰分布时，团聚体之间的大气孔，或所谓的二次产生的气孔几乎无法排除。实验发现，虽然晶粒生长受相结构的影响，但是粉体及素坯性质（素坯密度，气孔尺寸分布）不影响升温和保温过程中素坯中的晶粒生长。尽管素坯性质如密度等不影响晶粒生长，但影响气孔与颗粒的尺寸比。素坯性质不影响晶粒生长，但影响气孔生长，故也影响致密化行为。致密化初始阶段晶粒尺寸与密度的关系如上所述，烧结中期晶粒尺寸与密度存在线性关系，根据对烧结阶段的定义，烧结初期只有致密化作用而无晶粒生长。这种现象可能存在于初始颗粒尺寸较大的素坯，但对由超细粉体如本研究用的超细氧化锆构成的素坯而言，即使在烧结的最初阶段，晶粒生长和致密化也几乎同时产生。这一结果意味着，对于超细粉体的固相烧结，烧结初期可近似地认为是不存在的，或至少是可以忽略的。由此可以得出如下结论：①素坯中的晶粒生长不受成型体性质的影响；②气孔生长同时受晶粒生长和致密化的控制，前者使气孔与晶粒同步生长而后者则导致气

孔收缩，气孔 R 值下降，气孔生长受成型体性质的影响；③超细粉体的烧结初期几乎可忽略，晶粒生长与致密化同时产生，从烧结起始至中期结束，晶粒尺寸与密度呈线性关系，这一线性关系可根据晶粒生长与致密化产生于同一扩散传质机制，以及等温过程中晶粒生长和密度对时间相一致的依赖关系得以解释；④晶粒尺寸与密度的线性关系受成型体性质的影响，因为晶粒生长受颗粒间尺寸差别的化学位驱动，而致密化则受作用于气孔的烧结压应力推动；⑤较高的二面角、成型密度、窄的颗粒和气孔尺寸分布有利于使晶粒尺寸密度关系轨迹向高密度、小晶粒尺寸方向移动。

3.4 氧化锆陶瓷的高温烧结过程中的热力学和动力学问题

纳米粉体具有普通粉体所不具备的烧结活性，这除了归因于粒子大小的因素外（前者的粒径一般为后者的 $1/10^3$），对于它们的烧结行为是否相同，尤其是普通粉体的烧结机理是否适合于纳米粉体，则缺乏足够的认识。Readey 指出，粒径为 10nm 的 ZrO_2 粉体烧结致密化过程主要取决于烧结初期，烧结体密度在烧结开始的数分钟内就已接近烧结最终密度，随后的保温对致密化影响并不大。徐跃萍等认为纳米粉体与普通粉体在烧结初期的主要差异表现在动力学关系不同，纳米粉体的致密化速率远远高于普通粉体，但致密化过程都是受扩散传质控制。通过对 Y_2O/ZrO_2 纳米粉体烧结行为的研究，根据纳米粉体烧结初期动力学关系，人们认识并提出与之相对应的烧结机理。

3.4.1 烧结初期的动力学特征

ZrO_2 纳米粉体压制的坯体烧结过程中样品线收缩率 $L_n(\Delta L/L_0)$ 与时间 $L_n(t)$ 的相关性如图 3-9 所示[4]。图 3-9 表明，$L_n(\Delta L/L_0)$ 与 $L_n(t)$ 的线性关系具有两段特征，即由烧结开始时斜率为 1 的直线，随保温时间延长而转变为斜率为 1/3 的直线。烧结温度不同，不改变这种规律，说明在整个烧结初期，坯体的烧结过程可分为两个阶段，这两个阶段具有完全不同的烧结动力学关系和烧结机

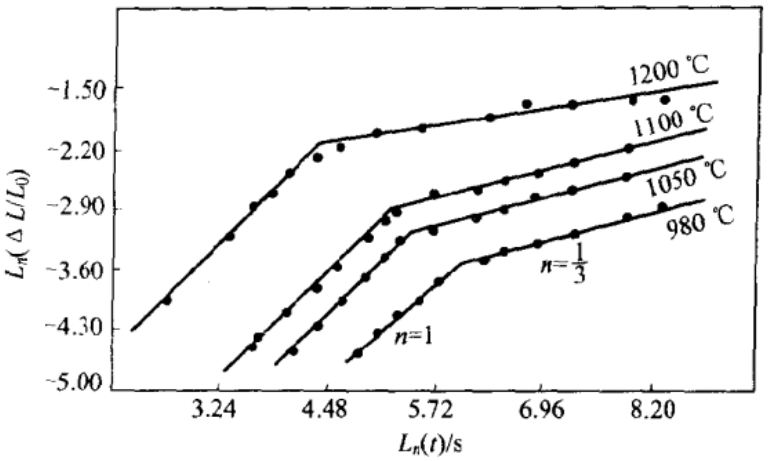


图 3-9　线收缩率 $L_n(\Delta L/L_0)$ 与时间 $L_n(t)$ 的关系

Fig. 3-9　The relationship between linear contract ratio $[L_n(\Delta L/L_0)]$ and time$[L_n(t)]$

理。同时，从图中直线折点的位置变化表明，烧结温度的升高，由起始第 1 阶段（$n=1$）过渡到第 2 阶段（$n=1/3$）的线收缩率增大，烧结时间缩短。

由图 3-9 可知，在烧结初期的第 1 阶段，烧结动力学关系可表示为

$$\Delta L/L_0 = Kt$$

即线收缩率 $\Delta L/L_0$ 正比于时间 t。根据普通粉体以扩散传质为主的固相烧结模型，初期烧结的动力学关系为

$$\Delta L/L_0 \propto t^{1/n}$$

对于不同的扩散传质机理，式中指数 n 取值在 2.5～5 之间变化。显然，实验所得结果明显区别于普通粉体的烧结动力学，同时也说明纳米粉体在该阶段的烧结机理有其自身的特点，与传统的烧结理论不同。通常，纳米粉体粒子比普通粉体小 3 个数量级，但界面扩散系数是普通材料的 10^3 倍。当纳米素坯烧结时，快速的扩散传质引起粒子间平衡被破坏，细小的纳米粒子因此可能移动或转动，其结果导致粒子间的重新排列和烧结体的致密化。

在第 2 阶段，烧结动力学关系可表示为：$\Delta L/L_0 = Kt^{1/3}$

表明该阶段具有普通粉体烧结动力学特征，即晶界扩散传质控

制坯体致密化过程。烧结体在第1阶段烧结达一定程度后，随晶粒的长大，晶粒的相互运动已不可能，扩散蠕变控制的致密化过程停止，烧结进入第2阶段。此时，烧结体为小晶粒、晶界占有较大体积比例的结构，这就为晶界扩散传质提供了路径。因此，晶界扩散在该阶段烧结过程中起主导作用（即晶界扩散传质机理的动力学关系为 $\Delta L/L_0$，正比于 $t^{1/3}$）。

纳米粉体在烧结初期（线收缩率 $\Delta L/L_0<5\%$）的烧结动力学可分为两个完全不同的阶段。在烧结起始的第1阶段，线收缩率 $\Delta L/L_0$ 与烧结时间 t 呈正比关系，具有远高于普通粉体的致密化速率。其烧结机理表现为在表面能驱动力作用下，纳米粒子相互滑动和重排的界面扩散蠕变致密化过程。当第1阶段烧结达到一定程度，晶粒不能移动时，烧结第2阶段开始，在该阶段中烧结机理和动力学关系符合传统的烧结理论，即坯体的致密化受晶界扩散传质控制。

颗粒尺寸对粉料烧结性能有很大的影响，但对超细粉料来说，并非粉料越细，烧结性能越好，其原因是由于超细粉料中团聚体的形成。有关团聚体对烧结影响可归纳为两种作用：当团聚体含量高时团聚体之间相互作用；团聚体含量低时团聚体与一次颗粒的基本体之间相互作用。测定成型体中的气孔分布可推算出其中团聚体的含量。粉料（尤其是超细粉料）的特性，特别是其团聚状态，直接决定了样品的烧结和显微结构的形成。除了团聚体间的相互作用外，团聚体与基体之间的相互作用也成为一个重要因素。尽管1400℃时一次颗粒间气孔已排除，但团聚体间气孔依然存在，这种气孔也包括团聚体与基体间的相互作用而产生的裂纹状孔洞。1600℃时，大部分团聚体间气孔被排除，但仍存在少量0.1～5μm左右的气孔及尺寸大致为数十微米的大气孔。团聚体本身可在较低温度下致密，但团聚体间相互作用使得团聚体间气孔无法排除。粉料素坯中团聚体含量是影响烧结过程和显微结构形成的重要因素。团聚体含量高时团聚体间相互作用导致烧结密度下降并形成多孔的显微结构；团聚体含量低时团聚体间及团聚体与基体间的相互作用

同时存在，后者导致显微结构中裂纹状孔洞及气孔的形成。

无压烧结主要通过烧结温度的选择来达到在晶粒生长最少的前提下使坯体实现致密化。因为在烧结过程中，颗粒粗化、素坯致密化、晶粒生长三者的活化能不相同，所以这三者的动力学过程与温度有不同的依赖关系，即颗粒粗化、素坯致密化、晶粒生长三者主要在不同的温度区间进行。利用这种关系，就可通过烧结温度的控制，获得致密化速率大、晶粒生长较慢的烧结条件。烧结温度的控制，主要是控制升（降）温速度、保温时间及最高温度等。最常用的无压烧结为等速烧结。在无压烧结中，由于温度制度是惟一可控制的因素，故对材料烧结的控制相对比较困难，致密化过程受到粉体性质、素坯密度等因素的影响十分严重。纳米 ZrO_2(3Y)粉体采用醇-水溶液加热法合成。将煅烧后所得粉体干压成型，经 450MPa 冷等静压压成素坯，在预定温度下无压等温烧结，保温时间为 2h，升温速度为 2～5℃ · min^{-1}，最后自然冷却，得到不同密度的 Y-TZP 陶瓷。

密度与晶粒的变化是烧结过程中最基本的变化。图 3-10 是材料相对密度与烧结温度的关系。从图 3-10 可见，和普通陶瓷一样，纳米 Y-TZP 陶瓷的无压烧结大致也可分为三个阶段：①烧结初期。从室温到 1000℃之前，坯体的相对密度只从 47%增加到 62%，变化较小。②烧结中期。烧结温度在 1000～1150℃之间，坯体的密度迅速提高到 96%以上。③烧结后期。烧结温度高于 1150℃，坯体接近致密化。图 3-11 是材料晶粒生长与烧结温度的关系。从图 3-11 可看到，晶粒生长可分为两个阶段。在温度低于 1300℃时，晶粒生长比较缓慢；而温度继续升高时，晶粒迅速生长。比较图 3-10 和图 3-11 可以发现，在 950～1300℃之间，虽然材料已基本致密，但晶粒并未迅速长大，这与一般经典理论所说的烧结末期晶粒迅速长大似乎不大相符。其原因可能是：由于纳米 Y-TZP 材料在 1100℃以上烧结时，晶粒中的 Y^{3+} 会向晶界析出，并在晶界富集，从而阻止了晶粒长大，因此在一定湿度下，即使在烧结后期，晶粒生长也会受到抑制。有人认为，纳米 Y-TZP 的烧结中期与后

期，晶粒生长指数 n 都为 3，即遵循相同的扩散形式，这也可部分解释图 3-11 的结果。比较图 3-10 和图 3-11 可知，在 1150℃时可获得烧结相对密度达 97.5%，晶粒大小仅 90nm 左右的纳米 Y-TZP 材料。

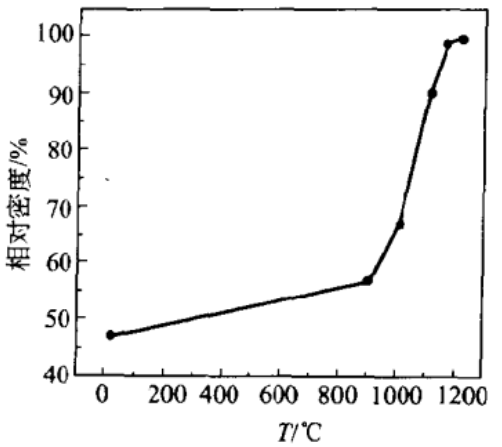


图 3-10 纳米 Y-TZP 陶瓷的相对密度与烧结温度关系曲线

Fig. 3-10 The relationship between Y-TZP density and sintering temperature

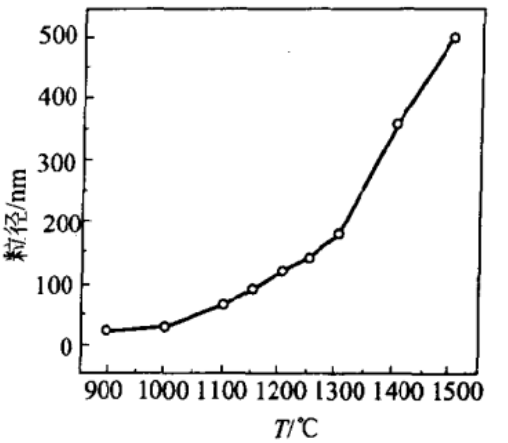


图 3-11 纳米 Y-TZP 陶瓷晶粒生长与烧结温度的关系

Fig. 3-11 The relationship between Y-TZP grain growth and sintering temperature

无压烧结可控制的因素少，因此容易受各种外在因素的影响。粉体的煅烧温度就是影响烧结的因素之一。图 3-12 是 400℃、450℃和 600℃下煅烧的粉体的纳米 Y-TZP 烧结曲线的比较。从图 3-12 可看到，在这几种温度下煅烧的粉体所制坯体的致密化过程基本是同步进行的。在 1000℃之前，三种坯体的相对密度都只从 46%～48%增加到 62%～63%，变化较小。当烧结温度在 1000～1150℃时，坯体的密度都迅速升高，从 63%左右提高到 96%以上。而当烧结温度继续升高时，坯体已接近致密化，相对密度仅稍有提高，但烧结温度对烧结还是有一些影响。从图 3-12 也可看出，当烧结温度过高时（600℃），由于颗粒较大，比表面能小，烧结动力也比较小，所得 Y-TZP 陶瓷的密度较低；但煅烧温度过低（400℃）时，会因粉体中残余基团未除尽而阻碍坯体的致密化。燃

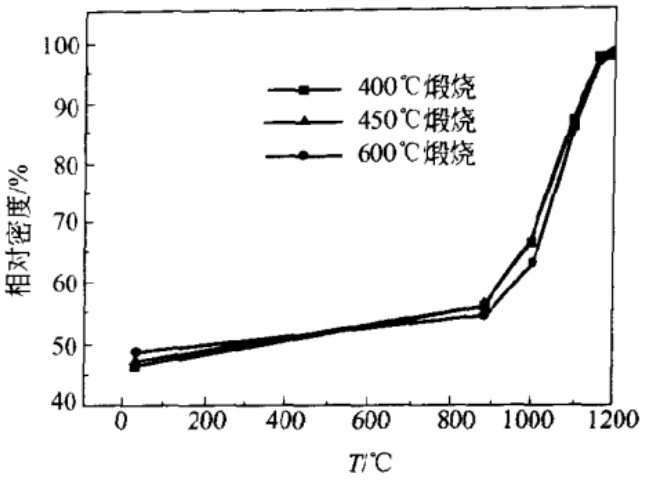


图 3-12　不同温度下煅烧粉体的烧结曲线的比较

Fig. 3-12　Sintering curve of calcine powder at differental temperature

烧温度为 450℃时，粉体粒径较小同时残余基因较少，结果坯体在相同温度下烧结体的相对密度最高。

升温速率是无压烧结中可以人为控制的因素之一，很多情况下，升温速率不同，最后的烧结结果也不一样。但并不是不同的升温速率就一定会出现不同的烧结结果。如纳米 Y-TZP 陶瓷的烧结过程中，升温速率为 5℃ · min^{-1} 和 2℃ · min^{-1} 比较常见，但这两种升温速率对烧结结果的影响并不明显，如表 3-4 所示。

表 3-4　烧结升温速率与坯体相对密度的关系

Tab. 3-4　The relationship between the ℃ · min^{-1} of sintering and powder density

升温速率/℃ · min^{-1}	1000℃	1100℃	1200℃
5	65%	87%	98.5%
2	66%	87%	98.6%

一般认为，升温速率快而造成 Y-TZP 密度较低的原因有二：一是粉体中残存的 Cl^- 离子不能及时排出而包裹在坯体中；二是 Y-TZP 材料的低热导率造成坯体内外存在热梯度。经过分析，后者的影响并不大[5]，烧结过程就是通过加热使颗粒黏结，经过物质

迁移而使粉体产生强度并导致致密化的过程。烧结过程直接影响陶瓷显微结构中晶粒的尺寸和分布，气孔尺寸和分布及晶界体积分数等参数。人们对烧结的各种情形提出了很多模型，这些模型一定程度也有其准确性，但是随着超细粉料科学的不断发展，以前的模型不乏缺陷，因而对它的烧结动力学进行进一步的研究也有重要意义。具体到氧化锆陶瓷的烧结更是如此，氧化锆存在三种晶型，要获得热稳定性高的氧化锆陶瓷，弄清其烧结机理，了解其烧结热力学和动力学问题也显得十分必要。

氧化锆陶瓷烧结体之所以形成，是因为表面积很高的粉末具有较高的表面能，同时由于粉末使颗粒的表面及内部产生缺陷，使系统的能量很高，根据热力学可知，所有体系均有使系统本身能量降低的趋势，即自发向降低表面能的方向进行，故烧结推动力即是体系能量（表面能）的降低。其表面能与晶界能相差越大，越容易烧结。

尽管研究者对于 ZrO_2 陶瓷的制备中的动力学和热力学的研究较少，但也取得了一定的成绩。哈尔滨工业大学的吴文芳[6]等研究了 ZrO_2 陶瓷的烧结动力学规律，他们的主要结论是温度对致密化过程有影响。他们给出了粒径为 $0.05\mu m ZrO_2(2Y)$，在不同温度下烧结的动力学曲线。从曲线可以看出，随温度升高，致密化进程加快。在烧结过程中，致密化速率先升后降，最后趋近于零。随温度升高，最大速率点向更短时间处偏移。研究表明，氧化锆陶瓷在烧结过程初期，晶粒几乎没有长大，随烧结的继续经短暂缓增后迅速长大，且第二相对晶粒的长大的抑制作用开始显露[2]。这是因为试件在达到某个临界密度之前，只有气孔能有效地抑制晶粒的长大，随后随气孔半径、数量、体积分数的减少，晶界可动性增加，第二相对晶界的钉扎作用开始表现出来。参考文献[9]烧结模型虽然能解释许多烧结现象，但对氧化锆的烧结遇到了一些困难。例如，团聚体对烧结的影响在十多年前为人们所认识，但 Coble 烧结理论却不能解释，这是因为它忽略了界面张力，或者说气孔的稳定性问题在其模型中未被考虑。烧结的致密化过程是体系表面积（或表面

能）的减小和界面积（界面能）的增加，前者是烧结过程致密化的推动力，后者是阻力。参考文献[7]等通过一系列的推导和实验验证，建立烧结粉初期的模型，为进一步完善超细粉烧结动力学提供了理论依据。他们的试验原料是 Y-TZP 超细粉料。对于无团聚体的超细粉料，由于颗粒较小，比表面积增大，因而烧结初期驱动力剧增，在烧结驱动力的作用下，颗粒间相互接触界面处的应力增加，并且随着烧结温度的提高，颗粒间相互扩散形成了晶界，晶界的不断扩展导致了颗粒间距的缩短。粉料颗粒越细，越能促进烧结，若颗粒间烧结是通过晶界不断扩展而实现，则烧结初期相对收缩量与时间呈线性关系。通过试验也验证了上式对无团聚体的超细粉料是较为吻合的，并得出结论：晶界扩展导致了素坯的收缩。参考文献[8]等对 ZrO_2 的烧结动力学进行了研究并得出结论：焙烧温度显著影响 ZrO_2 的物理结构，焙烧温度升高，ZrO_2 的比表面积、比孔容迅速下降。孔容分布也发生变化，微孔消失，孔径向中孔迁移，焙烧温度升高，ZrO_2 晶粒因烧结而迅速增大。ZrO_2 的烧结机理为表面扩散过程。参考文献[10]等对 ZrO_2 纳米粉体的烧结初期提出了两个不同的动力学特征阶段。Readey[2]指出，纳米级的 ZrO_2 粉体烧结致密化主要取决于烧结初期，烧结密度在烧结初期就接近烧结最终密度，随后的保温对致密化影响不大。参考文献[5]认为纳米粉体与普通粉体在烧结初期的主要差异表现在动力学关系，纳米粉体的致密化远远高于普通粉体，但致密化过程受扩散传质影响。当纳米素坯烧结时，快速的扩散传质引起粒子间平衡被破坏，细小的纳米粒子因此可以移动或移动，其结果是导致粒子间的重新排列和烧结体的致密化。

该阶段具有普通粉体的烧结动力学特征，即晶界扩散传质控制坯体致密化过程。烧结体在第一阶段达一定程度后，随晶粒的长大，晶粒的相互运动已不可能，扩散蠕变控制的致密化过程停止，烧结进入第二阶段。此时，烧结体为小晶粒、晶界占有较大体积比例的结构，这就为晶界扩散传质提供了路径。因此，晶界扩散在该阶段烧结过程中起主导作用。

在人造卫星、宇航技术、新能源（核能、原子能）、发动机技术、生物工程及许多未来技术中，对于材料的高温、高耐磨、多功能等性能要求越来越苛刻。而工程陶瓷材料所具有的优点，基本上能满足上述苛刻条件。在未来的产业领域中，工程陶瓷材料更广泛地取代现代金属材料，成为材料科学中的重要角色。因为氧化锆陶瓷具有一系列优异的物理化学性能（硬度高、耐磨性好、抗震性好、韧性好、摩擦系数低、化学稳定性好、热膨胀系数低以及优良的离子导电性等），因而该陶瓷材料是当前材料科学与工业界研究和开发的热点。

现代陶瓷材料的工艺过程与其他金属材料和无机非金属材料的制作工艺有所不同，陶瓷材料一般是经过烧结制得的。陶瓷材料的制备过程中烧结是决定材料的显微组织结构和综合力学性能的关键工序，所以烧结技术在陶瓷材料的制备过程中有着特殊重要的地位。烧结是粉末或粉末压坯在适当的温度和气氛中受热力作用的现象或过程。烧结的结果是粉末颗粒之间发生粘接，烧结制品的强度增加，密度也显著提高。如果烧结条件控制得当，烧结体的密度和其他物理机械性能可以接近或达到相同成分的致密材料的水平。从工艺上看，烧结常被看做是一种热处理，即把粉末或粉末压坯加热到低于其中基体成分熔点的温度下保温，然后冷却到常温。在这个过程中，发生一系列物理化学变化，粉末颗粒的聚集体变成晶粒的聚结体，从而获得具有所需物理机械性能的制品或材料[47]。

由于烧结理论本身的复杂性，尽管许多研究人员做了大量的工作，但尚未形成一个完整的体系。最早烧烧结理论是从氧化物陶瓷的烧结现象开始的，以后又涉及到其他金属和化合物粉末的固相烧结。在1945年以前，烧结理论偏重于对烧结现象本质的解释，到了20世纪60年代才开始了大量地研究复杂的烧结过程。

总之，烧结理论的发展是围绕着两个最基本的问题进行的，一是烧结原动力或热力学问题（即表面自由能、界面能等因素）；二是烧结的机构和动力学问题（即温度、压力、添加剂等因素）。烧结的热力学原理已有比较一致的看法，而对于烧结的动力学原理，

其观点较多，尚难有一个较统一的观点。烧结原理的研究虽然促进了烧结技术的发展，但总的来说，工程陶瓷烧结原理的研究比烧结技术的研究要落后许多。这种状况是应该改变的[48]。

现在对于氧化锆陶瓷的制备经常采用等静压及热压方法制备，但这些方法不能制备复杂形状的制品，因而一些湿法成型、微波烧结、放电等离子体超快速烧结等特殊方法在不断研究中。然而，要达到成本低、性能好，并能规模化生产的氧化锆陶瓷就首选无压烧结工艺。纳米陶瓷的无压烧结工艺又称常压烧结，它的特点是设备简单，周期较短，工艺参数较少并易于分析，所以具有实际的研究价值。

所谓常压烧结就是素坯在大气压状态下烧结。而对于氧化锆陶瓷的烧结，只要采用超细粉末或纳米粉，并选择适合的烧结条件，均可以进行常温烧结。

由于烧结的致密化过程是依靠物质传递和迁移实现的，因此必须存在某种化学位梯度才能推动物质的迁移。粉体颗粒尺寸很小，比面积大，具有较高的表面能，即使在加压成型体中，颗粒间接触面积也很小，总表面积很大而处于较高能量状态。根据最小能量原理，它将自发地向最低能量状态变化，并使系统的表面能减少。可见，烧结是一个自发的不可逆过程，系统表面能降低是推动烧结进行的基本动力。

陶瓷制品在固相烧结过程中，会发生许多变化，图 3-13 表示了固相烧结过程变化情况。在这些变化中，最主要的有：①尺寸收缩、密度增加；②强度显著增加；③合金化；④晶粒长大等。

固相烧结大致分为三个阶段进行：

第一阶段，即粘接过程。颗粒间的原始接触点或面转变成晶体结合，即通过成核、晶粒长大等过程形成烧结颈。在此阶段中，颗粒内的晶粒不发生变化，颗粒外形也基本不变，整个烧结不发生收缩，密度增加也极为微小，但是烧结体的强度和导电性等由于颗粒接触面增大而有明显的增加。

第二阶段，即烧结颈长大阶段。在此阶段中，烧结颈扩大，颗

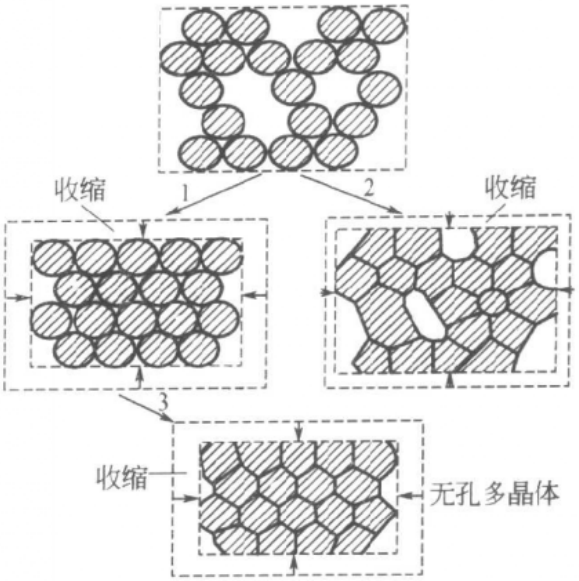


图 3-13　固相烧结过程变化

Fig. 3-13　Sketch of powder sintering

1—晶粒重排；2—疏松堆积的颗粒系统中，颗粒中心靠近；
3—紧密堆积的系统中，颗粒中心靠近

粒间距离缩小，形成连续的闭孔网络，孔颈大量消失，烧结体收缩，密度和强度显著增加。

第三阶段，孔隙球化和缩小，整个烧结体仍可能缓慢收缩，主要是靠孔隙的消失和孔隙数量的减少来实现，但仍残留少量闭孔隙[14]。

在烧结过程中，随着晶粒的长大，烧结的原动力减弱，因此，烧结的速度降低。粗型晶粒在其晶界处容易产生缺陷，易使强度降低，故一般结构材料多不希望如此。因而如何抑制晶粒的过快成长，使其密度接近于理论值就成了技术关键。

不管在理论上，还是通过实验观察，都可以发现，平均粒径小的粒子发生收缩后越发变小，而大的粒子将其合并，越发变大。在大粒子周围弯曲的晶界两侧存在着自由能之差，它是晶界迁移的原动力。因此，晶界向曲率中心迁移，粒子生长。有理论指出，晶界迁移速度随温度升高呈指数函数关系增加，在一定温度下与晶界曲

率成正比。但存在许多氧化物情况下，即使原料纯度非常高，晶界附近也有相当宽度的晶格缺陷和空间电荷层存在。由于杂质向晶界偏析，所以在实际应用的陶瓷材料中，晶粒生长到某种程度时如果晶界率减小，晶界迁移则急剧减慢。

在烧结坯块中，如果含有杂质粒子或气孔，这种杂质粒子和气孔称为第二相粒子。由于第二相粒子存在，晶界迁移则或多或少变慢，有时候也会长至某一尺寸而停止。杂质粒子有两种，一种是易发生移动的情况，这种粒子杂质容易嵌入长大了的晶粒内。另一种是杂质粒子和气孔容易移动的情况，气孔和杂质粒子在其容易发生移动的材料中沿晶界而运动，缓缓集中于晶界交点，同时随着粒子生长进一步集中，具有形成大的凝聚体的性质，如果这种凝聚体得不到控制，制品的性质将受到较大影响。

烧结过程中的物质迁移导致致密化作用和晶粒长大。目前，理想的陶瓷制品的微观结构是尽可能控制晶粒小而均匀，排除构成缺陷的气孔而接近于理论密度，没有残存的残留应力，因此，如果在烧结过程中使物质的移动尽可能只在结构的致密化中发生，而不在晶粒成长中发生，这是最为理想的，当然这是不容易的。如果温度提高对物质的迁移率增加，则晶粒更加容易成长。

3.4.2 纳米陶瓷烧结特点

纳米陶瓷烧结与普通陶瓷不同，主要表现在：

(1) 粒度和晶界的影响　特别是对于纳米氧化锆，小的晶粒尺寸增加了烧结的推动力，缩短了原子扩散距离，提高了颗粒在液相中的溶解度而导致烧结的加速。细颗粒还可防止二次结晶，细而均匀的纳米颗粒也避免了晶粒异常长大而不利烧结的现象。大的晶界的存在使得烧结传质和晶粒的生长都有利于坯体的致密化，有利于气孔通向烧结体外，烧结过程中坯内空位流与原子流利用晶界作相对扩散。晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动，加速坯体的致密化。晶界对扩散传质也是有利的。

(2) 烧结温度低　由于纳米陶瓷具有巨大的比表面积，使作为粉体烧结驱动力的表面能剧增，扩散增大，扩散路径变短，烧结活

化能降低，烧结速率加快，这都降低了材料烧结所需温度，缩短了烧结时间。

（3）烧结初期晶粒生长与致密化几乎同时进行　烧结的推动力来自颗粒的表面能，由于纳米陶瓷颗粒纳米化，使得其表面剧增，从而使得颗粒的生长在烧结初期就开始进行，纳米陶瓷低温烧结的过程主要受晶界迁移控制，导致烧结速率由晶粒尺寸来决定[15]。

较小的颗粒使致密化从较低的温度开始，而较大的起始粒径使烧结体获得较高的最大致密化速率，这是由于粒径较粗时获得最高致密化速率的温度较高。图 3-14 示出了不同粒径的 Y-TZP 物体的致密化速率与温度的关系[16]。

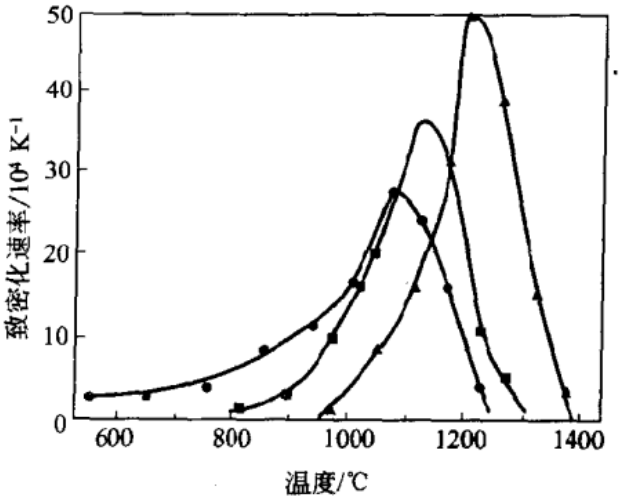


图 3-14　不同粒径的 Y-TZP 物体的致密化速率与温度的关系

Fig. 3-14　The relationship between Y-TZP dencityfy ratio and temperature

不同团聚体含量时团聚体对烧结的影响是有区别的。团聚体含量较低时，团聚体与基体由于烧结时收缩速率的不同而产生相互作用，导致烧成后显微结构中裂纹状气孔的形成；而当团聚体含量很高时，团聚体间相互作用导致团聚体间大气孔的存在，由于气孔尺寸很大，即使在较高温度下大气孔仍无法排除。

施剑林[11]等研究了超细的 Y-TZP（钇稳定四方氧化锆多晶材料和钇稳定立方氧化锆）烧结过程中粗化和致密化的关系。他们分

析了不同烧结时期影响致密化过程中晶粒生长的因素，实验发现：虽然晶粒生长受相结构的影响，但是粉体及素坯性质（素坯密度，气孔尺寸分布）不影响升温和保温过程中素坯中的晶粒生长。据上所述可以得出结论，对超细粉体而言，晶粒生长和致密化同时产生并以同物质迁移扩散机制进行，因此烧结初期可认为是不存在的。上面已经指出，烧结中期晶界扩散是不可能的，体积扩散与晶粒生长无关，而这时气孔则相互连通形成网络，所以表面扩散最有可能是烧结中期致密化和晶粒生长的物质传输机制。因为体积扩散也可能对致密化有贡献，所以较高的升温速率可能一定程度上有利于致密化，但这种作用十分有限[21,47]，因此体积扩散由于与表面扩散绝对值相比过低，一般不是主要的致密化扩散机制。

尽管表面张力是烧结中期致密化和晶粒生长的基本推动力，表面扩散是它们共同的物质传输途径，但两者的驱动方式是不同的。晶粒生长受颗粒间尺寸差异导致的化学位梯度推动，而致密化通过气孔排除实现，气孔排除则取决于气孔受到的烧结压应力的大小。这解释了晶粒生长和致密化对素坯性质的不同依赖关系。气孔生长与晶粒生长和致密化都有关，所以气孔生长受到颗粒尺寸差别和气孔压应力的双重影响。尽管如此，表面张力仍是其最基本的推动力。通过对一些典型晶粒列阵晶粒生长与致密化关系的探讨，发现尽管晶粒列阵及烧结中期粉料成型体中晶界移动是可能的，但它不是颗粒粗化的控制步骤，并对致密化无贡献。表面扩散传质可同时导致颗粒列阵的晶粒生长和收缩，并且传质过程对颗粒列阵收缩的贡献远大于晶粒生长导致烧结重新启动（颗粒间二面角的重新形成）所引起的收缩。成型体中气孔热力学稳定时，物质传输仅导致颗粒粗化，气孔热力学不稳定时可同时对气孔排除（致密化）和极化产生贡献。气孔生长与晶粒生长密切相关，气孔热力学稳定时气孔与晶粒以同样的速率生长，气孔与晶粒尺寸之比不变；气孔热力学不稳定时，气孔生长速率小于晶粒生长，气孔与晶粒尺寸之比减小，这一比值的大小及在烧结过程中的变化是联系粗化和致密化的关键。

关于烧结过程中物质传输途径的研究表明，烧结中期，气孔相互连通，表面扩散至少是体积扩散之外的重要传质途径之一，烧结后期，只有晶界和体积扩散是可能的。

对实际的超细氧化锆素坯的致密化与粗化的研究表明，首先是素坯中的晶粒生长不受成型体性质的影响，其次是气孔生长同时受晶粒生长和致密化的控制。前者使气孔与晶粒同步生长而后者则导致气孔收缩，气孔 R 值下降，气孔生长受成型体性质的影响。

对超细粉体初始阶段的晶粒生长与致密化关系研究表明，超细粉体的烧结初期几乎可忽略，晶粒生长与致密化同时产生，从烧结起始至中期结束，晶粒尺寸与密度呈线性关系。这一线性关系可根据晶粒生长与致密化产生于同一扩散传质机制，以及等温过程中晶粒生长和密度对时间相一致的依赖关系得以解释。另外，晶粒尺寸与密度的线性关系受成型体性质的影响，因为晶粒生长受颗粒间尺寸差别的化学位驱动，而致密化则受作用于气孔的烧结压应力推动；较高的二面角、成型密度、窄的颗粒和气孔尺寸分布有利于使晶粒尺寸-密度关系轨迹向高密度、小晶粒尺寸方向移动。

烧结中期至后期晶粒生长伴随了烧结的全过程，晶粒生长不仅影响致密化，而且对制品显微结构的发展产生影响。

不正常晶粒生长指烧结后期，烧结体中个别晶粒以远大于周围晶粒的正常生长速度迅速、异常地生长，从而造成显微结构中个别大晶粒的出现，即形成所谓双重显微结构。异常晶粒生长无疑是应该避免的，一方面大晶粒本身是缺陷源，因缺陷尺寸与晶粒尺寸相当，另一方面当晶粒异常生长出现在完全致密化之前，气孔将被包裹于异常生长的晶粒之中，影响烧结进程。要防止异常晶粒生长首先要避免过高烧结温度，这就要选用烧结性好，烧结温度低的粉料，如超细无硬团聚 Y-TZP 粉料在较低温度（如小于 1450℃）烧结可避免异常大晶粒的出现。降低烧结温度的另一个方法是压力烧结，如热压烧结可将烧结温度降低约 200～300℃，其次是改善粉料中颗粒尺寸分布。当然控制晶粒生长及异常生长的直接方法是控制晶界迁移速率。

烧结后期显微结构发展除了致密化、晶粒生长过程外，气孔的性质及其与晶粒生长的关系也十分重要。高密度、细晶粒、无气孔的显微结构是人们所希望的，特别是结构陶瓷更是如此。获得良好显微结构最重要的途径应该是首先制得良好的成型体，成型体应该是均匀的，颗粒与气孔不仅细小，尺寸分布均匀，而且气孔-颗粒尺寸比小。方法如下：显微结构发展控制原理，研究显微结构发展烧结图[16]，添加适当的添加剂来影响烧结图等。

3.4.3 氧化锆的烧结工艺

通过对氧化锆的烧结原理和烧结因素分析，现在对氧化锆的常压烧结一般都使用素坯高压成型获得高致密素坯的工艺来进行。高致密素坯的成型对烧结是有利的，高堆积密度的素坯中气孔率较低，颗粒接触紧密，烧结中粒子扩散距离变短，可使坯体在较低的温度下致密化，从而获得较小的晶粒尺寸。但由于纳米粉体晶粒尺寸较小，具有巨大的表面积，因此在材料的成型烧结中易出现诸如开裂等不同于常规微粉的制备现象。除了常规成型，国际上正研究一些新的成型方法以提高素坯密度，如用脉冲电磁场对纳米粉进行压力脉冲，使素坯达到理论密度的62%～83%，参考文献[51]等人指出，采用连续加压法，既使粉体团聚破坏，又使晶粒重排，使颗粒更好地接触，提高了素坯密度。袁望治等用二次施压技术得到相对密度为52%的素坯，有效地降低了烧结温度，在1300℃常压烧结2h，得到相对密度达98.4%，颗粒平均尺寸为250nm的ZrO_2(4Y)纳米陶瓷。

为了获得高致密度和强韧性的陶瓷，国内外对氧化锆陶瓷的常压烧结技术进行了一些有益的尝试。在纳米4YSZ中加入少量纳米Al_2O_3，在无压烧结的条件下，由于Al_2O_3的少量渗透和晶界相形成，可使烧结温度降低，掺杂0.5%～1.0%（质量分数）纳米Al_2O_3在1202℃煅烧2h，烧结体可达99%的致密度。掺入少量的弥散化Al_2O_3对4YSZ的晶粒长大起了阻碍作用，当4YSZ复合陶瓷致密度达99%，晶粒生长至90nm左右，掺杂纳米Al_2O_3后，4YSZ复合陶瓷断裂韧性由沿晶断裂变为穿晶断裂，有利于其力学

性能的提高。TZP 材料的低温烧结解决了烧结过程晶粒长大而超过临界粒径的问题，然而低温烧结又带来扩散的缓慢性，给烧结带来较大的困难。有文献报道少量添加剂可以通过液相烧结机制的发挥，促进材料致密化。可以调整组成设计使 TZP 产生玻璃相，促进材料液相烧结，得到烧结致密的陶瓷材料，虽降低了烧结温度但削弱了相变增韧机制的发挥，材料力学性能下降。

参考文献[18]把添加了 Al_2O_3 的 ZrO_2 的粉体，在无压烧结下 1000℃保温 1h，获得了完全纳米化的陶瓷，晶粒尺寸为 50nm，添加剂在烧结初期通过抑制扩散和增强偏析起到抑制晶粒生长的作用，随后冷却并在一个相对低的温度保温直至完全致密化，由于晶界迁移受到抑制，而晶界扩散得以维持，在整个保温过程中，晶粒并不长大。

参考文献[12]等用共沉淀法制得粒径为 0.49μm 的 Al_2O_3-3Y-8Ce-TZP 复合陶瓷粉末，粉末中加少量氧化铝增加硬度和烧结性能，粉末经造粒后用 φ50mm 模具冷压成型，成型压力为 100MPa，将成型后的素坯置于硅钼棒式加热炉中进行无压烧结，发现最佳烧结工艺为 1450℃下保温 4h，抗弯强度和断裂韧性达到最大值[19]。

参考文献[10]等采用高达 3GPa 的超高压的成型方法，得到了相对致密度高达 60% 的 3mol Y_2O_3/ZrO_2 的纳米陶瓷素坯并在 450MPa 下冷等压成型所得素坯，它可以在 1050～1100℃下致密化，由于烧结温度低，有利于控制晶粒长大，可在 1050℃，5h 的条件下获得相对密度达 99% 的 Y-TZP 纳米陶瓷，其平均粒径达 80nm。它不是气孔曲率比普通冷静压下所得素坯小，而是素坯的相对密度提高，增加物质迁移通道的缘故[10]。

太原理工大学的原效坤在不同的成型压力下获得素坯在 70MPa 和 700℃下无压烧结 2h 发现，压力提高致密度，使烧结阻力减少，可以获得高致密度的陶瓷烧结体，并发现提高烧结温度可以克服晶格中粒子扩散的阻力，提高烧结温度对固相扩散机理和有液相掺入的扩散机理的烧结都是有利的，但是烧结温度过高，能耗大，并且会产生二次结晶，只有体积扩散，导致坯体致密化，传质

机理以表面扩散为主，所以理论上尽可能提高升温速率为体积扩散创造条件以快速烧结[11]。

上海硅酸盐研究所高濂在高达 3GPa 的超高压成型，获得相对密度达 60%的 3%（摩尔分数）Y_2O_r/ZrO_2 陶瓷素坯，可在1050～1100℃下经无压烧结致密化，研究表明主要原因是素坯的相对密度较高，可烧结到相对密度达 99%以上的 Y-TZP 纳米陶瓷，平均粒径 80nm。高压使得致密度所需温度降低。相同的粉体，密度高时，颗粒间接触点多，相同的烧结条件，物质迁移通道多，致密的速率提高。外压越大，坯中气孔越小，无压烧结时材料的致密度主要靠扩散进行，扩散的推动力与气孔的曲率半径成反比，但对高压而言扩散并不重要。超微粉的巨大表面积，意味着作为粉体烧结的驱动力的表面能剧增，进而扩散率增加，扩散路径变小。整个烧结速率加快，烧结温度降低，烧结时间变短。但整个过程重结晶过程亦会加速。这些相互促进和制约因素的作用，为烧结动力学提出了新的问题[20]。

对于纳米陶瓷的烧结制备问题，经典的烧结理论有的已经不适合纳米陶瓷烧结，特别是致密化过程有很多不同过程。还要继续探索无压烧结工艺条件下的烧结行为，发现纳米烧结规律，以便为最终产业化提供实验数据和理论依据。特别是纳米陶瓷的烧结理论的完善必定会为它的产业化扫清障碍，并推动其发展。

3.5 氧化锆陶瓷的抗热震性及低温老化现象

3.5.1 氧化锆的抗热震性

陶瓷材料中热应力大小取决于材料的力学性能和热学性能，并且还受构件几何形状和环境介质等因素的影响。所以，作为陶瓷材料抵抗温度变化能力大小标志的抗热震性（thermal shook resistance），也必将是其力学性能和热学性能对应于各种受热条件的综合表现。陶瓷材料抗热震能力的研究始于 20 世纪 50 年代，迄今为止已经提出了多种抗热震性的评价理论，但都不同程度地存在着局限性和片面性[11]。

陶瓷材料的热震破坏分为热冲击作用下的瞬时断裂和热冲击循环作用下的开裂、剥落，以致整体损坏的热层损伤两大类。据此，脆性陶瓷材料抗热震性的评价理论也相应分为两种观点。一种是基于热弹性理论。它是指材料固有强度不足以抵抗热震温差引起的热应力时就导致材料“热震断裂”。根据这一理论，陶瓷材料如同时具有高的强度、热导率和低的热膨胀系数、杨氏弹性模量、泊松比、热辐射系数及黏度，才能具有高的抗热震断裂的能力。此外，适度降低材料密度和热容也有利于改善陶瓷材料的抗热震性能。另一种是基于断裂力学的概念。即材料中的热弹性应变能足以支付裂纹成核和扩展而新生表面所需的能量时，裂纹就形成和扩展，从而导致材料热震损伤。根据这一理论，抗热震损伤性能好的材料应该具有尽可能高的弹性模量和尽可能低的强度。不难看出，这些要求与高抗热震断裂能力的要求截然相反。此外，增大陶瓷材料的断裂能、改善材料的断裂韧性显然对提高其抗热震损伤能力是有益的。此外，适量微裂纹存在也将有助于改善抗热震损伤性能，例如气孔率为10%～20%的非致密陶瓷中，热扩展裂纹形核往往受到气孔的抑制，气孔的存在起着钝化裂纹、减小应力集中的作用。相反，致密高强的陶瓷在热震作用下则易于炸裂。

氧化锆陶瓷材料具有突出的常温力学性能，它熔点高、热稳定性和化学稳定好，因而它又常常在高温条件下使用，它的抗热震性能是衡量其性能的重要指标。氧化锆具有一些特殊的性质，如可以单斜、四方和立方三种晶型同时存在以及它的特殊相变特性，可以利用这些特性来优化它的热膨胀行为，提高其抗热震性能。

材料的各种热学性能（如热导率、热膨胀系数等）、力学性能（如强度、弹性模量、断裂韧性和断裂能等）对陶瓷材料的抗热震性能都有影响，现在多数研究人员研究它的热膨胀性和相变特性来提高其抗热震性能。

3.5.1.1 热膨胀性[12]

材料受热或冷却会发生热膨胀或收缩，这样就会在材料内部产生热应力。当材料中的晶相有可逆多型转变而伴随有大的体积改变

时，将产生大的热应力[1]。纯 ZrO_2 就是具有这种特性的陶瓷系统的典型例子。ZrO_2 多型转变温度大约为 1000℃，当加热到约 1100℃时它从单斜相转变为四方相（高温稳定相），反之亦然。这两种多型变体的密度相差很大，因此相转变时体积变化达 0.6%或更大（线度方面），于是产生很大的应力，并出现开裂，特别是冷却时产生的张应力更是如此。还有一种情况是，因为材料形状或传热特性使其中的温度分布不均匀（即产生温度梯度）时产生的应力。热膨胀行为是影响材料抗热震性极其重要的因素，根据热膨胀理论可对材料的热膨胀行为进行设计和调整，特别是对氧化锆的热膨胀系数的大小和稳定剂的种类和添加量有一定的关系。这对考察它的抗热震性有重要的意义。图 3-15[13]给出了纯单斜、部分稳定及立方氧化锆的热膨胀曲线。

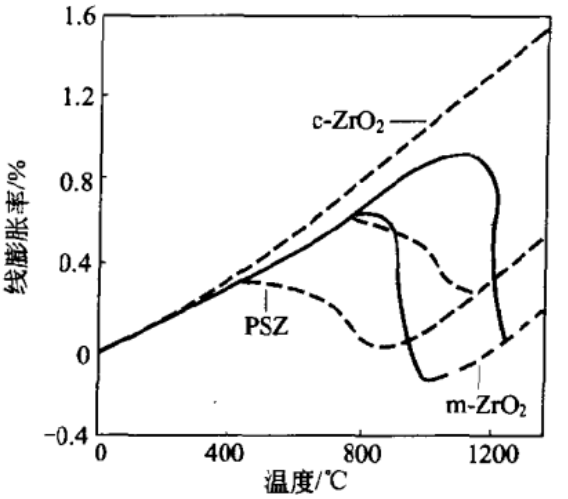


图 3-15　不同类型 ZrO_2 的热膨胀曲线

Fig. 3-15　Heat expansion curve of deffirent crystal ZrO_2

单斜氧化锆的热膨胀系数小，其膨胀有显著的各向异性[14]，且存在相变问题。立方氧化锆的热膨胀系数最大，并且随温度的增加而增加，因而由它构成的材料抗热震性较差。

3.5.1.2　相变特性

氧化锆陶瓷中较典型的马氏体相变[15]为 ZrO_2 中正方相→单斜相（t→m）转变。它是通过无扩散剪切变形实现的，因此被认为

属于马氏体相变类型的固态相变。它具有以下特征：①无热相变[16]。在给定温度下，相变与时间无关。②热滞现象。相变发生在一定范围内，单斜相转变为四方相为1170℃，而四方相转变为单斜相温度在850～1000℃范围内，相变滞后约200℃。③相变伴随3%～5%的体积效应和相当的剪切形变。由t-ZrO_2相变成m-ZrO_2体积膨胀，反之收缩。④相变无扩散反应发生[17]。由于相变是瞬间完成，快于裂纹的速度，这样可以使用相变阻止裂纹扩展，提高陶瓷材料的韧性，相变的体积效应可以来缓解热应力，改善材料的抗热震性。⑤颗粒尺寸效应。处于一定状态下的颗粒小于某一临界尺寸时，单斜相可保留至室温而不相变。⑥添加剂可以抑制相变[17,18]。在氧化锆中加入MgO、CaO等可以使氧化锆以单斜或立方形式存在。⑦相变受应力状态约束影响。处于压应力状态时，t→m相变将受到抑制，反之则有利于相变。

一定温度范围内，氧化锆陶瓷的相变体积效应与热膨胀效应相反，因而可以改变氧化锆的固溶组成、受力状态和颗粒粒径及分布，调整相变量和相变温度范围，来改善材料的热膨胀行为。例如，虽不能由纯单斜相氧化锆制成可用陶瓷，但可以利用其热膨胀的各向异性来改善材料的韧性，提高材料的抗热震性能，如对于耐火材料的抗热震往往依赖于大量气孔的存在。气孔的作用在于：①容纳一定的膨胀变形，缓解热应力；②气孔能在主裂纹尖端区域形成局部的微裂纹网，导致的弹性应变能局部减小，保证了裂纹稳定扩展，从而提高材料的抗热震性。然而气孔的存在往往是不需要的，因而Garvie等[19]提出了用单斜ZrO_2多晶设计先进耐火材料的思路和方法。它是以单斜ZrO_2多晶取代气孔并起到气孔的作用，所采用的单斜多晶ZrO_2(MPZ)平均尺寸13μm，其中包含有粒径为1～2μm的微晶，把它们均匀分布在任何惰性脆体基体中，制成了接近理论密度的复合材料，它具有稳定的裂纹扩展特征，使材料的抗热震性能大大地提高。Garvie认为材料性能的改善与氧化锆的相变无关，而是由单斜ZrO_2颗粒的各向异性产生热应力在基体中形成潜在的微裂纹所致。越世柯等[12]提出了利用氧化锆的相

变改善耐火材料的设想。它是利用和控制氧化锆的相变从宏观上改善材料的热膨胀行为，又利用相变体积效应在材料内形成适量的微裂纹，提高材料的抗热震性。他们研究了 CaO 稳定氧化锆材料的相组成和热膨胀行为，通过调整相的种类使相变对温度的分布关系出现了变化，致使在降温过程中相变发生在很宽的温度范围内，在800～400℃范围内出现一个“平台”，热膨胀系数接近零，这种情形对材料的抗热震性极为有利。利用它们的工艺条件制备的零件进行抗热震模拟试验，发现零件完好无裂纹，而未调整的出现径向裂纹或层裂。

可以看出，若将空位消除，则氧化锆的热膨胀系数将降低，热导率将增加。采用含三价和五价离子的混合稳定剂可以实现这一目的，这种稳定剂的平均电价为四，与锆离子相同，就不会产生空位，基于这一思路已研制出很好的氧化锆材料[10]。

热处理对陶瓷材料的显微结构尤其是材料中的应力分布状态有明显的影响。通过热处理促使晶界上残留的玻璃相析出，提高晶界耐火度，是晶界工程中有效提高陶瓷材料高温强度的措施之一。另外，经热处理获得所需晶界状态，从而改善陶瓷的传热性能，对提高抗热震性也有重要意义。退火处理不仅能够有效地消除陶瓷材料中的内应力，更重要的是它能够松弛材料中裂纹尖端附近的集中应力，减弱应立场强度因子，增加脆断阻力，减少热震破坏的动力。退火热处理还有使表面的微裂纹愈合的作用[21]。采用合理的烧结工艺和合适的热处理工艺也是提高陶瓷材料抗热震的有效途径，但这方面的研究报道很少[22]。

材料的抗热震性与材料的物理性能密切相关，对于选定的材质，其物理性能已经确定，可以根据其具体特点，通过工艺的优化调整，提高材料的抗热震性能。对于氧化锆材料，利用相变特征来改善材料的抗热震有更大的余地，但真正实现还有很多工作要做。

3.5.2 氧化锆陶瓷的低温老化现象

氧化钇稳定的四方氧化锆陶瓷（Y-TZP）具有高强度、高断裂性能、耐磨性等优异的机械性能。但它在 100～400℃温区（特别

是潮湿的环境中）长期使用时，会导致力学性能的显著下降，在其表面伴随有微观或宏观的微裂纹，这就是所谓的 Y-TZP 低温老化现象（简称 LTD)。研究表明[21~25]，这种现象的产生是由于材料的表面向内部发生 t→m 相变，产生体积膨胀，从而引起微裂纹和宏观裂纹，最终引起材料性能的下降。

大量研究表明，材料中晶粒尺寸和稳定剂的含量在很大程度决定了材料四方相的稳定性，进而影响材料的抗低温老化性能。其中降低晶粒尺寸和增加 Y_2O_3 含量都可以有效抑制四方相向单斜相的相变发生[26~28]。晶粒尺寸低于临界晶粒尺寸的烧结体难以发生老化现象。Watarnabr 在 300℃空气中进行了 100h 的老化试验[29]，发现其发生低温老化的临界晶粒尺寸是 0.3μm 和 0.5μm。可见通过微观结构设计，严格控制烧结体的晶粒尺寸至合适的范围是有必要的。他还报道了当 Y_2O_3 含量（摩尔分数）从 2%增加到 5%时，材料的相变临界尺寸将从 0.2μm 增加 0.6μm。

Matsumoto[30]发现 Y-TZP 材料在 230℃，400h 的热处理条件下发生 t→m 相变，性能衰退。若再在 1000℃，24h 条件下重新高温处理，则强度可恢复到老化前的数值，而且通过在 Y_2O_3、CeO_2、MgO 或 CaO 等粉末中埋烧[31]，或者在 CeO_2 的粉末中将烧结的 Y-TZP 通过热处理而形成表面层的方法[32]，都可阻止低温老化的产生，其机理在于表面重结晶出细小的单相氧化锆晶粒[23]，从而阻止了表面层的相变转变。还有陶瓷负温深冷表面改性研究[33]，通过低温深冷处理 Y-TZP 材料，表面应力状态由张应力变为压应力也在一定程度上改善材料的性能。还有资料表明 Al_2O_3 的弥散阻止了 Y-TZP 材料的强度衰减，降低了 t→m 相变速度[34]，莫来石和尖晶石的添加也有类似阻止相变发生的作用[35]。

还有资料报道，在 Y-TZP/Al_2O_3 材料中添加少量第四种组分氧化物，使生成细长板状的第二相颗粒改性。少量的氧化物和弥散的 Al_2O_3 在烧结过程中原位反应，生成的晶粒具有较大各向异性的生长特点，从而提高材料的力学性能[36]。Tsukuma 和 Takahata[37]将少量的 La_2O_3 添加到 Y-TZP/Al_2O 中生成 La_2O_3 ·

11Al_2O_3，也能提高材料的性能。Y_2O_3 和 CeO_2 复合稳定的 TZP 材料是 Y-TZP 材料发展的又一趋势。添加 CeO_2 可提高材料的抗老化性能，但力学性能有所衰减[38]。Heranadeez[39]报道了 2Y-TZP/大于 6%（摩尔分数）CeO_2 和 3 Y-TZP/大于 2%（摩尔分数）CeO_2 在 1300～1350℃，2h 条件下烧结，未有四方相向单斜相相变产生。在 170℃，1000h 的水热处理后性能不衰减，有效阻止了低温老化现象产生。

自从参考文献[40]首先发现 Y-TZP 低温老化现象以来，在后来的研究中发现水和低温老化现象联系在一起。图 3-16 是 2Y-ZrO_2 在水中和在真空中的老化行为比较，从图中可以看出水对 Y-TZP 低温老化进程起到了加速作用[41]。在水环境中，330K 左右老化现象就发生，且老化速度极快，在 373K 左右，烧结体中 m 相的含量已达 80%；而在真空中，时效即使是水环境中的 3 倍，直到 373K 左右才缓慢发生低温老化现象。

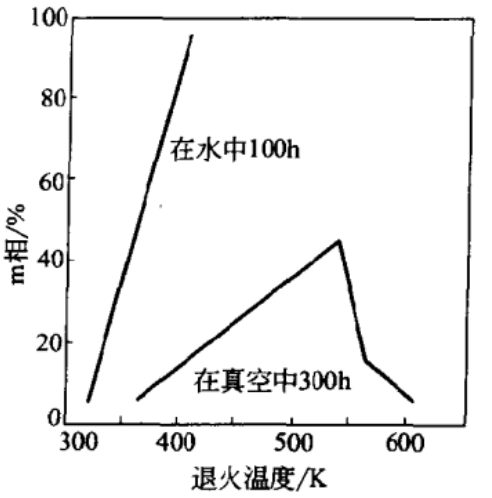


图 3-16 2Y-ZrO_2 在水中和真空中的低温老化机理

Fig. 3-16 Low temperature ageing princeple of 2Y-ZrO_2 in water and in vacume

这种机制以 Lange 等人提出的最具代表性。他认为 Y-TZP 在 250℃水蒸气环境中，表面四方相固溶体中的 Y_2O_3 和水蒸气发生化学反应，生成 20～50nm 大小的 α-$Y(OH)_3$ 微晶，从而使表面层中作为稳定剂的 Y 元素减少，形成单斜 ZrO_2 晶核，晶核形成后自发生长，并进一步诱发四方相向单斜相转变，产生裂纹，导致材料力学性能下降。

S. Schma under 和 H. Schubert[42]认为 Y-TZP 中的 t 相处于一种稳定应力状态之下，当周围的应力状态发生改变时，t 相将变得不稳定，它会向更稳定的 m 相转变，产生老化现象。当 Y-TZP 在

100～500℃水蒸气中时效处理时，热膨胀破坏了烧结体中晶粒的应力平衡状态，在增强了相变驱动力的同时减小了相变形核势垒，从而促使 t→m 相变发生。相变产生的微裂纹使水更容易进入烧结体，使老化向内部扩展。

日本的 M. Yoshimura 提出[45]，Y-TZP 在水热条件下的 OH^- 比 O^{2-} 迁移要快，易在烧结体表面形成 Zr—OH 和 Y—OH 键，产生应力集中，导致 t 相失稳，发生 t→m 相变。

根据形成老化的影响因素和材料的应用场合的不同，防止 Y-TZP低温老化的措施也有所不同，大致分为整体法和表面法。

3.5.2.1 整体法

(1) 控制 Y-TZP 材料的晶粒尺寸和稳定剂（Y_2O_3）的含量

材料的晶粒尺寸和稳定剂的含量对 t 相的稳定性有重要影响。控制烧结体的晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸和增加 Y_2O_3 稳定剂的含量可减弱和抑制低温老化现象，但过分的加入会影响材料的常温性能。

(2) 在 Y-TZP 加入高弹性模量的第二相弥散粒子 Shimada[33]发现加入 5%～40%（质量分数）Al_2O_3 的 ZrO_2-3%-4%（摩尔分数）Y_2O_3 在 353K 至 523K 时效处理时，m 相的含量明显减少。H. Tsubakino[43]报道在 Y-ZrO_2 中加入一定量的 Al_2O_3，不仅增加抗老化性能而且提高了抗弯强度和断裂韧性。其原因是 Al_2O_3 弥散相阻碍了四方 ZrO_2 的长大，且起到了颗粒增强作用，阻碍老化向内部扩张[44]。

(3) 在 Y-TZP 中加入各种氧化物 为了提高 Y-TZP 在中低温时的稳定性，各种氧化物作为稳定剂而被广泛研究。Hofmann 等人发现[45]3Y-TZP 加入 9%（质量分数）TiO_2 后，在不牺牲断裂韧性的情况下，材料的老化现象明显受到抑制。其中最常见的是 CeO_2，它是一种 ZrO_2 常用的稳定剂，在 Y-TZP 中加入 CeO_2 能明显地防止晶粒粗化，加强断裂韧性。

3.5.2.2 表面法

由于低温老化开始于表面，因而对材料的表面进行处理，阻止老化现象向内部扩展也是一种有效的抗老化措施。

Tai-J. chung[45]将 3Y-TZP 烧结体在 N_2 中进行热处理，在材料表面形成氮离子稳定的氧化层，有效地防止了低温老化现象。Philip J. Whalen[46]将 Y-TZP 烧结体表面抛光，在 900～1500℃热处理 2h，使烧结体表面重结晶，形成了稳定的四方相结晶层，有效地防止了低温老化。还可以在 Y-TZP 表面增加稳定剂 Y_2O_3 的含量，从而在表面形成稳定的立方 ZrO_2 来阻止老化向内部扩展。

尽管人们对低温老化现象进行了大量的研究，但诱发其产生的真正原因还不十分明确，其产生的机理有待进一步探讨。就目前的抗老化措施也存在一定的局限性，进行整体抗老化往往会影响材料的整体性能，表面抗老化又因工艺措施复杂，成本较高而使其运用受到限制。

针对以上情况，还有必要对低温老化现象进行进一步的研究，从而为寻找合适的抗老化措施提供理论依据，对现有的抗老化工艺进行发展和完善，做到优化现有工艺措施，降低生产成本，并开发新的抗老化工艺。

3.6 氧化锆陶瓷的烧结体材料加工

结构陶瓷在抗化学腐蚀、高硬度和耐磨性、高熔点温度和高温强度等方面较金属优越，但结构陶瓷增韧一直是陶瓷领域最具挑战性的课题，而结构陶瓷在室温下具有良好的塑性变形能力又是科学家们多年来梦寐以求的愿望。3Y-TZP 陶瓷是全部由四方相 ZrO_2 组成的多晶陶瓷，在应力诱发下会发生四方相 ZrO_2（t）向单斜相 ZrO_2（m）的马氏体类型的相变。相变时无扩散并伴有 3%～5% 的体积膨胀和剪切应力，导致晶界开裂，分散了裂纹尖端应变能；另外裂尖应力诱发的相变区又强烈地阻碍了裂纹扩展，在此叠加了相变增韧和微裂纹增韧的双重效果。众所周知，在较低的温度或应力下促进陶瓷超塑性变形的方法之一就是细化晶粒尺寸，而纳米陶瓷则是利用减小晶粒尺寸后，无序晶界的体积分数会大幅度提高，有可能室温脆性陶瓷将成为延性的。本研究的目的就是为了探求纳

米陶瓷室温循环变形的可能行为和机理，通过热压方法（Fujidempace 400kN 热压炉）首先制得 4mm×64mm×64mm 的块状材料，然后加工成具有 14mm 标距长度的样品，它们的几何形状和尺寸见图 3-17。

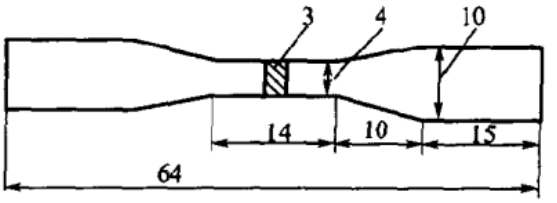


图 3-17　循环拉伸试样的几何形状和尺寸（mm）

Fig. 3-17　Shape and size of sample at cycle pull test (mm)

循环疲劳实验是在计算机控制的伺服液压疲劳实验机上进行（Instron 100kN 8501），配备了 10kN 的传感器，实验频率为 0.1Hz（正弦波），应力比 R 为 0.1，载荷控制（室温）具有 10mm 长的轴向引伸仪夹持到样品的中心部位，它的最大引伸量为 ±1mm。样品均经一系列饱和的循环应力/应变的升载实验，在每一阶段的拉伸应力下循环 100 周次以达到稳定的累积应变。纳米材料（100nm 左右）的升载间隔为 1MPa，亚微米材料（350nm）为 50MPa。直到纳米材料的最大循环应力达到 60MPa，亚微米材料达到 250MPa，样品均发生了疲劳失效。总的循环周数均在 500 周次以上。氧化锆陶瓷是一种很有希望的陶瓷材料之一，其断裂韧性和强度值高于其他陶瓷。氧化锆陶瓷通常用来制造轴承或刀剪。精密陶瓷零件的性能好坏，在很大程度上取决于对它的加工。为了研究陶瓷材料的超塑性，近年来需做大量的拉伸试验，因此如何制备拉伸试件是很关键的。精密磨削实验是在 M 7120 型卧轴矩台平面磨床上进行的。实验所采用的磨料制品包括：金刚石砂轮、碳化硅砂轮和电镀金刚石样块。有关参数见表 3-5。磨削陶瓷所用的切削液为普通乳化液。

氧化锆陶瓷拉伸试件的形状及毛坯形状如图3-18所示。为了

表 3-5　磨料制品的规格

Tab. 3-5　Specifications of milling powder

品　名	粒　度	浓　度	硬　度	结合剂
金刚石砂轮(1)	100	100%		树脂
金刚石砂轮(2)	100	100%		青铜
碳化硅砂轮	80		中	陶瓷
电镀金刚石样块	120			电镀

符合拉伸试验的需要，拉伸试件应满足以下要求。

① 拉伸试件表面应有足够低的表面粗糙度；

② 圆弧部分应具有准确的廓形；

③ 拉伸试件应保证轴对称精度。

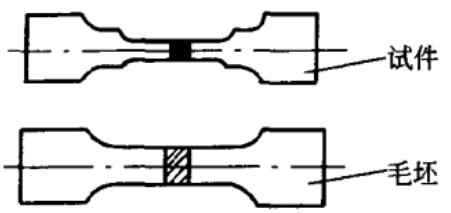


图 3-18　试件及其毛坯

Fig. 3-18　Sample and its blank

粒度号为 100 的金属结合剂金刚石砂轮对精磨陶瓷而言，磨粒尺寸相对粗了一些，但是对金刚石砂轮进行修整时，由于微崩碎的效果出现许多微刃，使得砂轮适合于精密陶瓷试件。在密削氧化锆陶瓷时，除了脆性崩碎以外，还存在明显的塑性变形。这也使得精磨氧化锆陶瓷试件时易获得较低的表面粗糙度。

由图 3-19 和图 3-20 可知，当以低的工件速度和小的砂轮切深进行氧化锆陶瓷的精密磨削，可以获得低的表面粗糙度。精密时参数：工件速度 3～5m·min^{-1}，砂轮切深 0.005～0.010mm，砂轮速度为 18m·s^{-1}。这样，试件的表面粗糙度 R_a 值可控制在 0.16μm 以内。

成形磨削用树脂结合剂金刚石砂轮。陶瓷拉伸试件圆弧部分的成形磨削，首先必须解决的问题是精确的金刚石砂轮廓形的修整，为此，提出了一种新型的成形修整装置，如图 3-21 所示。这种成形修整的装置结构十分简单，它由电机驱动的碳化硅砂轮和一个装有电镀金刚石样块的摇臂组成。用电镀金刚石样块对碳化硅砂轮进行修整，再以修好的碳化硅砂轮对金刚石砂轮进行修整，从而获得所需的廓形。电镀金刚石样块、碳化硅砂轮、金刚石砂轮及工件基

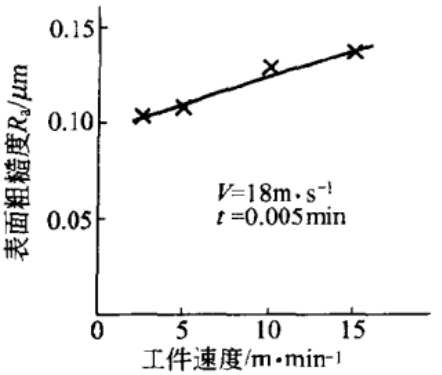


图 3-19 工件速度对表面粗糙度的影响

Fig. 3-19 The efficient of sample speed on surface crudeness

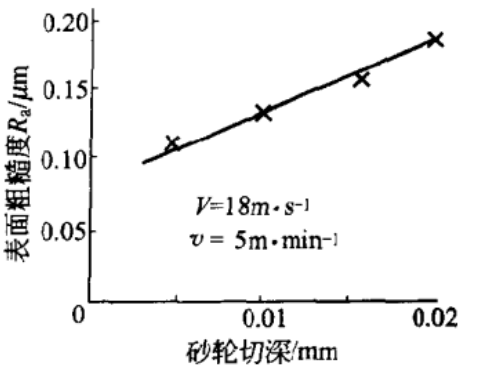


图 3-20 切深对表面粗糙度的影响

Fig. 3-20 The efficient of cut depth on surface crudeness

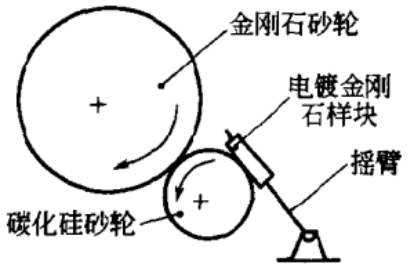


图 3-21 成形修整装置示意

Fig. 3-21 Sketch of Shaping equipment

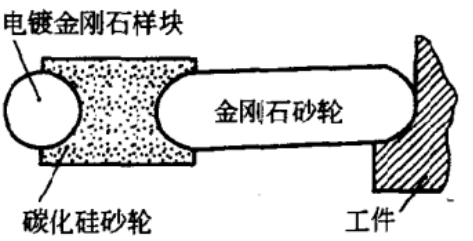


图 3-22 工件、砂轮及样块的基本廓形

Fig. 3-22 Basic shap of sample and abrasive wheel

本廓形之间的关系如图 3-22 所示。

为了保证成形修整能够成功地进行，必须按以下的操作步骤进行：①在安装之前首先对砂轮进行平衡。②将成形修整器放在磨床工作台上，借助于千分表进行调整，以保证驱动碳化硅砂轮的电机轴和磨床主轴平行，然后锁紧修整装置。③低速驱动碳化硅砂轮，其线速度一般为 3～5m·s^{-1}或更低，使电镀金刚石样块以一定压力接触碳化硅砂轮，直至碳化硅砂轮廓形与金刚石样块的廓形一致。④用修整好的碳化硅砂轮对金刚石砂轮进行修整。此时，碳化硅砂轮速度为 22m·s^{-1}，金刚石砂轮速度为 3m·s^{-1}或更低，切深一般为 0.01～0.03mm，进行成形修整，直到两个砂轮的廓形完

全一致。⑤放置一片金属薄片，对其进行磨削，以确定廓形是否正确。如果不正确，则从步骤③开始重复以上操作；当廓形接近正确时，提高金刚石砂轮的速度到 10～15m·s^{-1}或正常磨削时的速度；若廓形正确，则金刚石砂轮就修好了。以电镀金刚石样块修整碳化硅砂轮时，砂轮的转速必须低，且压力不宜过大，否则，电镀层将会剥离或被磨掉。当然，若修整操作符合规定要求，金刚石样块是很耐磨的。通常一个金刚石样块造价仅十几元，在二十几次修整操作后仍可保证较高的圆弧精度。要高效地修整金刚石砂轮，就必须降低金刚石砂轮的线速度。当金刚石砂轮的线速度降低时，金刚石磨粒易脱落，也就是说金刚石砂轮变软，容易修整了。这样修整后的金刚石砂轮磨削拉伸试件，试件圆弧部分的廓形误差可以控制在 0.01～0.03mm。为了满足对称性的要求，设计并制造了精磨拉伸试件的专用夹具（如图 3-23 所示）。精磨拉伸试件的步骤如下：

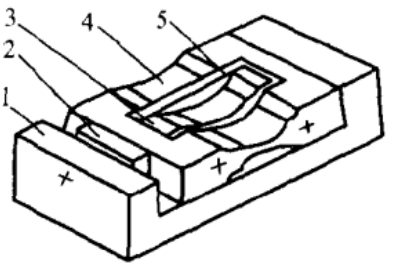


图 3-23　专用夹具示意

Fig. 3-23　Sketch of special clip tool

1—底座；2，3—夹紧块；4—夹紧框；5—试件

＋—紧固螺栓

① 将底座放在工作台上，精确定位并固定；

② 将试件固定在夹紧框中，再将夹紧框固定在底座上；

③ 进行精密磨削，磨削一个弧，然后翻转夹紧框，磨削相对应的另一个弧，此时，砂轮与工作台的距离保持不变，且工作台横向锁紧，这样磨好的试件就可以保证中心线对称。

就陶瓷拉伸试件而言，必须有光洁的试件表面，这可以避免应力集中，精确的圆弧廓形和良好的对称性同样也是十分重要的，只有这样才能保证拉力作用在对称轴上。在推荐的条件下进行磨削，就可以成功地制备拉伸试件。

① 当选取较低的工件速度和较小的砂轮切深时，低的表面粗糙度是可获得的。100 号粒度可加工出 R_a 为 0.16μm 以下的工作表面，因为，氧化锆陶瓷具有相当高的断裂韧性，且金刚石磨粒也

会形成微刃。

② 就成形磨削而言，最重要的是实现金刚石砂轮的精确修整。采用新的成形修整装置对树脂结合剂金刚石砂轮进行修整是成功的。通过选择合适的砂轮速度可以获得高效率、高质量。

③ 陶瓷拉伸试件的对称性完全可以由专用夹具保证。

④ 表面粗糙度、圆弧廓形精度及对称性是陶瓷拉伸试件精密磨削过程中的三个重要问题。

采用本文所介绍的成形修整装置、专用夹具及推荐的工艺参数进行加工，就可以满足这三方面的要求，所加工的试件已成功地用于超塑性拉伸试验。

氧化锆熔点 2715℃，不论在氧化或还原的条件下均比较稳定，与许多金属和氧化物接触时也比较稳定，在高温下应用，其性能优于氧化铝。在应力作用下发生的 t→m 马氏体转变称为“应力诱发相变”，这种相变过程将吸收能量，使裂纹尖端的应力松弛，增加裂纹扩展阻力，从而实现增韧的目的。部分稳定氧化锆的断裂韧性远高于其他结构陶瓷，因而获得了“陶瓷钢”的赞誉，切削加工要达到精度和粗糙度的要求。氧化锆陶瓷闸阀的耐磨部件主要是闸板密封面和阀体密封面，而用于除灰闸阀的孔径相对都比较大，我们研制的是孔径为 250mm 的闸阀，因此，其密封面的中间空心部分也较大，这样，在材料的烧结过程中增加了很大的难度，容易产生收缩不均、扭曲、变形等。试验结果表明，在水润滑下，氧化锆陶瓷初期磨损的主要机理是微裂纹，微裂纹产生的细小磨屑在继续滑动中又造成微犁削，从而使陶瓷发生轻微磨损。在干摩擦下，氧化锆陶瓷初期磨损的主要机理是表面断裂，表面断裂导致平行和垂直于磨损表面的裂纹扩展，从而造成陶瓷的片状剥落，大片状磨屑在摩擦过程中又被碾碎成较小的片状磨屑，这种硬质磨屑在继续滑动中可使磨损表面发生磨粒磨损，因而表面粗糙，磨损严重。分析认为，由于水润滑下的滑动表面比干摩擦下的平滑，载荷和摩擦应力能够分布在较大的接触面上，于是减轻了磨损并使摩擦系数降低。

研究表明，在特定的润滑介质和运行条件下，氧化锆陶瓷的接触区域在闪温冷却过程中，容易诱发四方至单斜的相变，这可以明显提高其耐磨性。本试验中氧化锆陶瓷在水润滑下的磨损机理之所以与干摩擦下的不同，主要原因就是这种陶瓷在水中更容易发生四方至单斜的相变，导致接触区域产生压应力场，氧化锆陶瓷的断裂韧性有所提高，故其摩擦性能得到改善。应当指出，这种相变增韧过程对外界条件十分敏感，当载荷增大时，由于应力过分集中，上述相变可能诱发裂纹萌生。例如，当载荷为 60N 时，氧化锆陶瓷在水润滑和干摩擦下的磨损率之差就不很大。在给定的试验条件下，对氧化钇稳定四方氧化锆陶瓷的摩擦磨损行为和机理进行了试验研究与分析探讨，主要结论有：①水润滑不仅可以使氧化锆陶瓷的摩擦系数由干摩擦时的 0.55～0.68 降低至接近于 0.35，而且还可以降低这种陶瓷的磨损率。②氧化锆陶瓷在水润滑下发生磨损的主要机理是微裂纹和微犁削，干摩擦下发生磨损的主要机理是表面断裂和由硬质颗粒引起的磨粒磨损。

3.7 材料专家系统设计

专家系统（expert system，ES）是人工智能的一个分支，是一个能在某个特定领域，以人类专家水平去解决该领域中出现问题的计算机程序，凡任何解题能力达到同类领域人类专家水平的计算机程序都可以叫专家系统。专家系统一般应具有以下特征[40]：

① 启发性。既能使用逻辑性知识，也能使用启发性知识。

② 透明性。能向用户解释它的发现过程，回答用户的一些关于自身的问题，以及如何得到问题的解。

③ 高性能。拥有专门知识的质量和数量，像人类专家一样具有问题的求解能力。

④ 灵活性。知识库的知识便于修改、补充和精炼。

专家系统的结构包括六部分：知识库、推理机、数据库、人机接口、解释程序以及知识获取程序。系统结构示意见图 3-24。

（1）知识库　用以存放领域专家提供的专门知识（包括事实和

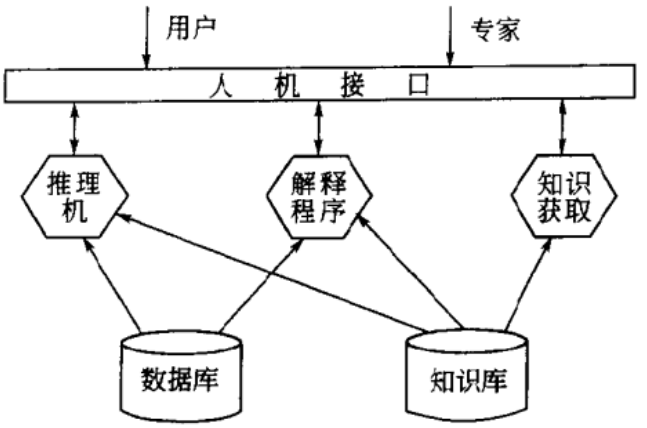


图 3-24 专家系统的一般结构

Fig. 3-24 The generic structure of expert system

启发性知识两部分），一般的常识和普适规则等。

（2）推理机 在一定的控制策略下针对数据库中的当前信息识别和选取知识库，对当前求解问题有用的知识进行推理。

（3）数据库 用于存放关于问题求解的初始数据、求解状态、中间结果、假设、目标以及最终求解结果。

（4）人机接口 将专家或用户的输入信息翻译成系统可以接受的内部形式。将系统向专家或用户输出的信息转换成人类可以理解的外部形式。

（5）解释程序 根据用户的提问，对系统得出的结论、求解过程以及系统的求解状态提供说明，便于用户理解系统的问题求解，增加系统的透明度。

研究方法从材料性能的理论预测与设计开始，涉及粉体与块体材料的制备工艺、复合材料性能与微观组织结构研究、材料的失效机制和材料专家系统设计方法等。研究方法的确定，要求在现有研究条件的基础上简单、可行、先进、完整。

（6）知识获取程序 在专家系统的知识库建造中用以部分替代知识工程师进行知识的自动获取，实现专家系统的自学习。

根据上述要求，本专家系统首先对实验进行正交设计，以有效地降低实验工作量，降低实验成本，节省实验时间，并达到以下功

能，实验分析功能，性能预测功能，解释功能，良好的界面以及结果保存、打印功能。

其次，本系统具有数据库，知识库和推理机。数据库具有金属间化合物/陶瓷复合材料的各种数据；知识库包括经过整理后的各种金属间化合物和陶瓷复合材料的各种规则；推理机能对复合材料进行材料设计和性能预测。

最后，本系统对前期实验资料进行有效的归纳整理。利用曲线拟合的最小二乘法对材料的硬度、断裂韧性、弯曲强度等各因素做出各因素随成分、工艺变化的拟合曲线，并根据该曲线设计材料，进行性能设计。

参 考 文 献

1 Wang J. RnjR. J Am. Ceram. Soc, 1990, 73: 1172

2 Readey M J, Heuer A H. Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO_2 and [MgO, Y_2O_3] - ZrO_2 powders. J Am Ceram Soc 1990, 6 (73): 1499～1503

3 Cohie R L, Cupta T K. Intermediate stage in sintering . in: Xuctynski G C, Hootoon N A, Gibborn C F, et al. Sintering and Related Phenoment. New York and Breach, 1967. 423

4 徐跃萍，郭景坤．超微粉体烧结初期动力学模型．硅酸盐学报，1993，1 (21)：29

5 曾燮榕．ZrO_2 纳米级粉体烧结初期致密化过程．航空学报，1996，17 (6)

6 吴文芳等．高等学校化学学报，1999，14 (9)

7 Maiti H S, Gokhale K V and Subbarao E C. Kinelice and Burel and Phenomebon in ZrO_2 Transformation. J. Am. Ceram. Soc, 1972, 55: 317

8 Porter D L, Hever A H. Microlruclural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ) . J. Am. Ceram. Soc, 1979, 62: 298

9 高濂，李蔚著．纳米陶瓷．北京：化学工业出版社，2002

10 Porter D L, Hever A H. Mechanicme of Thoughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ) . J. Am. ceram. Soc, 1977, 60: 183

11 施剑林．固相烧结－I气孔显微结构模型及其热力学稳定性，致密化方程．硅酸盐学报，1997，25

12 Subbarrao E C. Advabbce in Ceramice. 3, 16, Edited by A H Heuer, L W Hobbe. Am. Ceram. Soc. Tnc. Columbus. Obio, 1981

13 Vladimir V, Sindic M, Winterer H. Sintering behavior of namocrystalline Zir Doped with shiumina prepared by chemical vapor synthesis [J], J An Ceramic Soc (200)

14 Garvie R C. High Temperature Oxides. 5-11, 121, Edited by Allen M. Alper. Academic. New

York and London: Academic Press, 1970
15 Wollen G. M, et al. Diltusionless Phase Transformation in Zirconia and Hsínia. J. Am. Geram. Soc, 1963, 46: 418
16 Garvie R C, Goee M F, Mareball, et al. Designing Advanced Refractories with Monoclinic Zirconia Polycrystals Science Forum, 1988, 34～36: 681～688
17 Masayuki S, Tsugio E, Tadashi. Grain-size dependence of thermal-shock resistance of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. J Am Ceram. Sot, 1990, 73 (8): 2523～2525
18 Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki. Phase Change and Mechanical Properties of ZrO_2/Y_2O_3 solid electrolyte after aging. Solid state Ionics, 1981, 3 (4): 489～495
19 Sato T, Shimada M. Transformation of ytt ria-doped tetragonal-ZrO_2 polycrystals by annealing in water. J Am Ceram. Soc, 1985, 68 (6): 356～359
20 Garvie R C. High Temperature Oxides. 5-11, 155, Edited by Allen M. Alper. New York and London: Academic Press, 1970
21 Porter D I and Heufr A. H. J. Am. Ceram. Soc, 1977, 60: 183
22 Lange F F. J. Mater. Sci, 1982, 17: 225～263
23 Kobayashj K, Kuwajtm H, Macaki T. Solid Stateionjcs, 1981. 489
24 Sato T and Shimada M. J. Am. Ceram. Soc, 1985, 58 (6): 856
25 Yoshimura M, Noma Y. Kawabata K. and somiya S. J, Mater. Sct, 1987, Lett (4): 465
26 Sato T, Ohtaki S, Endo T and Shinada M. J. Am. Ceram. Soc, 1985, 68: C320
27 Yashima M, Nagatome T, Noma T et al. Am. Ceram. Soc, 1995, 78: 2229
28 Yasuda K, Itoh M, Araj S, et al. J. Mater. Sci, 1997, 32: 6291
29 Watanabe M, Ho. S. Advances in Ceramics, 1984. 391
30 Matsumoto R L K. J Am Cdram Dsoc, 1985, 68: c-213
31 Whalen P J, Reidingr F, Autrin R F. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 319
32 Sato T, Qhtaki S, Endo T, Shimada M . J Mater Sci, 1986, 5: 1140; Tsukama K, Shimada M. J Minter Sci Lett, 1985, 4: 857
33 Hirana M, Inada H. Br Ceram Trana J, 1989, 214
34 Jing Fong Tai. Uong Chon edit, J Am Ceram Soc, 1992, 755: 1129
35 Tsukuma K, Takahata Takahata T. In Advanced Structural Ceramica, Vol. 78. Edited by Becher P F, swain M V. Somiya S. Materials Research Society, PA, 1987, 9: 123
36 Heranadeez M T, Turban J R, Duen P, Fierrc J L G. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 1254
37 Kobayashj K, Kuwajjm H, Macakj T. Solid Solid Stateionjcs, 1981, 489
38 Li Jingfeng and Watanabe R . J . Am. Ceram. Soc, 1996, 79 (12): 3109
39 Schmauder S. and Schubert H. J . Am. Ceram. Soc, 1986, 69: 534
40 Sato T and Shimada M. J Mater Sce, 1985, 20: 3988
41 Tsubajino H and Nozato . J. Am. Ceram. Soc, 1991, 74: 440

42 Hofmann H, Mjchel B Gauckler L. J. and Al J . Lwnann in "Ceramic Transaction Vol. 12. Edited by G. L. Messing. A. Hjrano and Hhausner. (American ceramic society oh 1900) 961
43 Philip. J, Whalen Franz. Reidinger and Robert-F-Antrim. J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72: 319
44 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001
45 高瑞平等．先进陶瓷物理与化学原理及技术．北京：科学出版社，2001
46 Shi J L, Lin Z X, Yen T S. J. Mater. Sci, 1993, 28: 342
47 Lequitte M. Autissier D. Abstracts of Second International Conference on Naturestractured Materials Stuttgart [J] . Gemany: Oct, 1994
48 施剑林．固相烧结气孔显微结构模型及其热力学稳定致密化方程．硅酸盐学报，1997
49 Shi J L, Mater J. Res, 1999, 14 (4)
50 Ashly M F. Acta Metall, 1972, 20: 887
51 余忠民，邱建明．溶胶-凝胶法制备纳米 ZrO_2 粉体的团聚及其控制．广州化工，2000，28 (4)

第 4 章　氧化锆陶瓷复合材料

4.1　氧化锆陶瓷复合材料的研究现状与发展趋势

4.1.1　陶瓷材料的研究现状

中国从事先进陶瓷的研究，始于 20 世纪 50 年代，主要以氧化铝陶瓷为主。在 20 世纪 60 年代初期，为了适应我国电子工业和核工业的需要，先后研制出稳定氧化锆陶瓷、氧化铍陶瓷和氧化钙陶瓷。60 年代中期，开始从事非氧化物陶瓷的研究。经过近 15 年，国家第六、七、八、九，四个“五年计划”的科研和 1986 年后国家高技术研究计划以及基础研究的安排和支持，先进陶瓷研究不仅步入了一个新台阶，研究的范围也涉及国际上发展的各种前沿问题。到 20 世纪 90 年代，中国陶瓷研究已推向新的阶段，即从微米陶瓷向纳米陶瓷方向发展，形成以多相复合陶瓷、陶瓷材料的剪裁与设计和纳米陶瓷为主的攻关方向。

4.1.2　复合陶瓷的发展

陶瓷材料的发展，实际上是一个满足各种要求的过程，为了满足烧结或使用性能上的要求，往往需要一个多相和多组分的体系。随着特殊性能和应用上的要求，也有过向精细陶瓷（单相或单组分）发展的趋势，如纯 Al_2O_3 陶瓷、纯 CaO 陶瓷以至纯 SiC 陶瓷等，但由于它们在制备和使用上的局限性，陶瓷材料又趋于向多相系统发展。近年来，在多相复合陶瓷的研究中已取得了较大的进展。在多相复合陶瓷的研究中必须考虑的有两个（或两个以上）问题，首先是相之间的化学相容性，这可以通过热力学计算来估计，当然在实际的不平衡系统中还需要通过实验来加以验证、确认或调整。其次是需要考虑两相之间的物理匹配，主要是指两相之间在热

膨胀系数上的匹配和两相在弹性模量上的匹配。前者是引入的应力问题，而后者是外加负荷在两相间的分配问题。对复相材料的显微结构的设计是对材料性能的体现，也是至关重要的。

4.1.3 材料的剪裁与设计

根据使用要求，制作具有适宜性能的材料，是材料研究者的主要目的。对已有材料取其所宜而去其所碍，这就需要对材料进行“剪裁”；当已有材料不足以满足使用上的要求，就需要“设计”新的材料。这种设计首先包括材料的组成，期望形成的显微结构，最终体现出所要求的性能。其次是设计它的工艺，使之既能制成符合使用上的要求，又具有经济上的竞争性。这就是对材料剪裁与设计所需研究的内容，陶瓷材料也不例外。现代陶瓷学理论的发展，陶瓷制备科学的日趋完善，材料科学上的成就，相应学科与技术的进步，使陶瓷材料研究工作者们有能力根据使用上提出的要求，判断陶瓷材料可能的适应性，从而对陶瓷材料进行剪裁与设计，最终制备出符合使用要求的适宜材料。这是陶瓷材料研究在最近十余年里所取得的最大的进步。

陶瓷相图的研究对材料的组成与其显微结构的设计提供了具有指导性意义的科学信息，比较突出的进展是 M-Si-Al-O-N 多元系统的相关研究，其中 M 是稀土元素或（和）碱土金属元素。研究人员对这一多元系统的相应的相关系及其规律，已有很深程度的认识。到目前为止已发现有 76 个共存区域[1,2]，这些共存区域的信息为 Si_3N_4。其中陶瓷的主晶相、晶界相及其显微结构，以至工艺处理为设计提供了科学依据。

例如在 Y-Si-Al-O-N 的相关系研究[3]中，知道 α^I 和 β^I Sialon 与 YAG 三者有一个共存区，而 YAG 又具有极高的熔点和好的抗氧化性。因此，将 YAG 设计为主晶相 α^I 和 β^I Sialon 的晶界相，选取气压烧结的工艺，可获得高强度、高韧性和高硬度的复相陶瓷[4]。晶界工程是陶瓷材料设计的一个重要内容。含有 La_2O_3 和 Y_2O_3 的晶界相的厚度对 S_3N_4 材料的性能影响极大，当晶界厚度从 4nm 增至 8nm 时，它们的高温抗蠕变性能有大幅度的下降[5]。

在纤维补强陶瓷基复合材料的研究中，纤维与基体间的热膨胀系数匹配尤其重要。在 SiC_f/LAS 微晶玻璃系统中，LAS 微晶玻璃的热膨胀系数从相图中可得到指示，通过加入 MgO 进行调节，使之与纤维形成较好的匹配，从而得到性能较好的复合材料[6]。

文献[7]最近提出进行陶瓷晶界应力的设计，试图利用两相或晶界相在物理性质上的差异，在晶界区域及其周围产生一定的应力，使它与外加应力进行某种反应以转移、吸收或消耗外加能量。这样就在陶瓷体内造成一个内在机制来削弱外来能量对它的负担，一方面期望提高陶瓷材料的力学性能，另一方面有可能从本质上解决陶瓷的脆性问题。需要研究的科学问题包括两相间在晶界上的物理和化学问题，晶界相与主晶相的关系，晶界应力的形成，晶界应力的表征，晶界应力的物理模型分析，晶界应力对陶瓷材料性能的影响，建立晶界应力在工艺上的可行性和现实性等。

在复相陶瓷的设计中，更多的是多种强化与增韧机理的协同配合。多种强化与增韧的机理，其效应有时是简单的叠加，但有时也具有额外的附加效果，被称为协同效应。

4.1.4 纳米陶瓷

当陶瓷从晶粒到晶界，以及相互之间的结合都是处于纳米尺度的水平时，称之为纳米陶瓷。由于纳米陶瓷在工艺上，成型、烧结、陶瓷学理论的建立上，以及在性能的体现上，均与晶粒尺寸、晶界尺寸以及它们之间的结合有关。因此，纳米陶瓷的提出，不仅在陶瓷工艺上需要调整或建立新的途径，在陶瓷学的理论上也需要加以修正或建立新的理论体系以适应纳米尺度的引入而引起的变化，在陶瓷的性能上会因为纳米尺度的影响而造成某种突变，在表征技术和手段上也有一个调整、适应和建立新技术和手段的需要。因此，先进陶瓷研究，从微米陶瓷阶段上升到纳米陶瓷的阶段是科学和技术进步的一个体现，它的研究内涵也将步入一个崭新的阶段。应该说纳米陶瓷材料的研究正处于热潮，也是今后若干年的必然发展趋势。我国纳米陶瓷的研究虽然时间不长，但是得到的研究结果却是有目共睹的。目前研究表明，制备纳米级粉体，用通常的

机械破碎方法难以做到，但用物理上的蒸发-凝聚，化学上的气相或（和）液相反应、分散等途径则是有效的方法。超细粉体除要求纯度高、尺寸分布窄、几何形状归一、晶相稳定等外，很重要的一个问题是避免团聚，无团聚的均匀的纳米粉体是制备纳米陶瓷的必要前提。常用的纳米粉体制备方法：用共沉淀法[8]、共沸蒸馏法[9]、水热法、热喷射法[10,11]等制备纳米 Y-TZP 粉体，用溶胶-凝胶法合成莫来石超细粉体[12]，用沉淀-水解法合成 ZrO_2/Al_2O_3 复合粉体[13]，水热法制备超细铝氧粉[14]，溶剂萃取法制超细 ZrO_2 粉[15]，高温热解制 SiC 纳米粉[16]，碳热还原反应法制 ZrB_2 粉[17,18]，SHS 法合成 S_3N_4 基复合粉[19]，碳热还原法制 SiC/Si_3N_4 复合粉[17,18]，激光诱导化学蒸气沉积（LICVD）制备纳米 Si_3N_4 粉[20]。此外用热等离子法合成 SiC 粉，颗粒尺寸在 50～80nm，生产能力可达 1.5kg/h[21]。由于纳米级陶瓷粉体的巨大比表面和大的烧结驱动力，使其烧结速率很快。例如用 13nm 的 Y-TZP 粉体进行快速烧结，在 1200℃保温 1min，即可达 98％以上的理论密度[22]。但是晶粒的长大十分显著，即使在如此低的温度和短暂的保温时间，晶粒尺寸仍然长到 120nm 左右。这表明它的快速烧结动力学机理和重结晶的生长动力学等都需要深入研究。

纳米陶瓷的一个重要特点是尺寸效应，研究发现约 200～300nm 晶粒尺寸的 Y-TZP 陶瓷，在 1250℃，在压应力下，应变逆速率试验中具有陶瓷的超塑性行为，它的形变达 350％以上[23]。文献[24]表明这种形变机理是由扩散引起晶界滑移所致。不仅离子化合物有此行为，纳米级的共价键化合物 Si_3N_4 也有类似的行为，在 1300℃的形变试验中同样发现有 200％以上的形变[25]。事实上纳米陶瓷在室温下也表现出明显的超塑性[26]，例如用 120nm 晶粒尺寸的 Y-TZP 陶瓷进行常温下的拉伸疲劳试验，在断裂后，用原子力显微镜（AFM）观察断口，发现表面深度为 1μm 的晶粒均形变伸长为长柱状的晶粒，而下部的晶粒仍然是等轴状。不过在室温下，纳米陶瓷在应力下仍然可以出现形变现象，是很值得注意的现象。

目前我国在结构陶瓷上的研究水平已经可以做到在陶瓷学和材料科学理论的指导下从事陶瓷材料的研究。研究的方向主要包括多相复合陶瓷、陶瓷材料的剪裁与设计以及纳米陶瓷，具体包括在降低制作成本、提高材料的可靠性、寿命稳定性等方面作进一步的努力。

4.1.5 陶瓷基复合材料的强韧化研究

相对而言，金属材料具有良好的延展性和可加工性，但其耐高温、耐磨和耐腐蚀性较差。有机高分子材料具有耐腐蚀性和可加工性，但它的耐温性、机械强度和耐腐蚀较差。而结构陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨、硬度大和强度高的特点，但脆性大、韧性不足。由于陶瓷是由离子键或共价键的晶粒构成的多晶烧结材料，在室温下几乎不产生滑移或位错运动，材料一旦处于受力状态就难于通过滑移或位错所引起的塑性形变来松弛应力，而且裂纹的生成及扩张所需能量小，因此陶瓷材料多表现为脆性。所以在进行复合化时，除保持陶瓷好的性能外，还应力争获得其他方面的优异性能，最重要的一点是提高其室温韧性。陶瓷材料复合化的主要目的之一就是克服其脆性。

陶瓷基复合材料韧性的提高贯穿整个材料的全部发展过程。众所周知，由于陶瓷材料在室温下缺少独立的滑移系而表现出质脆的弱点，它不像金属材料那样受力状态下产生凹痕或形变，而且它还是对裂纹、气孔和夹杂物等极细微的缺陷都很敏感的脆性材料。在改善和提高韧性的过程中，材料工作者们向陶瓷基体内添加各种陶瓷颗粒、纤维及晶须或它们的复合物，制备出各种陶瓷及复合材料，并且成功地应用于实际工业生产中。目前，虽然关于陶瓷基复合材料增韧的研究报道很多，一般认为增韧的方法大致有三种，即弥散增韧，相变增韧，纤维（晶须）增韧。还有一种增韧方法是以上几种方法的复合。

（1）相变增韧 ZrO_2 相变增韧陶瓷是一种有发展前途的新型结构陶瓷，它主要是利用相变特性来提高陶瓷材料的断裂韧性和抗弯强度，使其具有优良的力学性能，低的热导率和良好的抗热性。

这是复合材料和复合陶瓷中重要的增韧方式之一。典型相变增韧陶瓷 Al_2O_3/ZrO_2 是 1977 年开发的，它是利用 ZrO_2 相变后的体积变化使 Al_2O_3 强韧化。应力诱导相变增韧是利用应力诱导四方 ZrO_2 马氏体相变来改变陶瓷材料的韧性。由于 ZrO_2 在室温下为单斜晶系，当温度达到 1170℃时，由单斜晶系转化为亚稳态的四方晶型，在应力作用下，亚稳态的四方晶型 ZrO_2 可诱发相变重新转化为单斜晶型，此时伴随体积膨胀，导致微裂纹闭和，从而韧化陶瓷。在高温烧结时，ZrO_2 颗粒以四方相存在，而烧结致密后冷却时，四方相 ZrO_2 颗粒就要转变为单斜相颗粒，如果此时通过加入稳定剂使部分四方相 ZrO_2 在室温下保留下来，在裂纹尖端应力场的作用下，ZrO_2 粒子将发生四方相到单斜相的相变而吸收了能量，外力做了功，从而提高了断裂韧性，但是由于温度的改变，其体积发生剧烈的膨胀和收缩，从而产生开裂。为了解决这一问题，必须在二氧化锆中加入稳定剂，与其形成固溶体，以使二氧化锆全部和部分维持高温的四方相或立方相，形成全部稳定和部分稳定的二氧化锆。该类材料作为强韧材料的摩擦性能也很优越，在机械方面得到了应用，而且也作为切削工具材料使用。Al_2O_3/ZrO_2 陶瓷工具的耐磨性很好，在切削碳素钢的实践中得到了证实，且由于工具表面存在的压应力使耐冲击性得到了提高。

（2）纤维增韧　纤维、晶须由于其长度远远大于径度的形状特征，具有突出的桥联、拔出作用机制，在不牺牲或者稍微牺牲一些强度的前提下，能较大地提高陶瓷的断裂韧性。其中晶须强化 Al_2O_3 基复合材料是由美国橡树岭实验室先取得的专利，现在关于此材料的研究仍在进行。自 Becher 等发表了 Al_2O_3/SiC 晶须强化复合材料以后，人们从理论、实验、技术三方面开展了大量的有关纤维（晶须）增韧的研究工作。在制备中，Al_2O_3/SiC 晶须复合材料的烧结一般比较困难，多采用热压法制造。此类材料由于硬度、强度、断裂韧性都很高，而且传导性好，所以可望在高温领域中得到应用。但现在主要还受到制备成本等方面的限制，主要应用领域为小型、形状较简单的切削工具等。特别是在高温合金等难切削材

料中体现出其优越性，确立了新切削工具的地位。但是晶须增韧陶瓷的效果目前仍比较有限。不过连续纤维陶瓷基复合材料(CFCC)因其独特的增韧机理，预期可以大幅度地提高陶瓷材料的断裂韧性。从目前的研究报道来看，CFCC 的断裂韧性已高达 $36MPa \cdot m^{1/2}$，甚至更高，比单一陶瓷高一个数量级。目前已工业化的四类用于陶瓷基复合材料的增强纤维为：氧化铝系列（包括莫来石）纤维；碳化硅系列纤维；氮化硅系列纤维；碳纤维。但纤维、晶须增强陶瓷基复合材料的以下问题需要进一步的探讨：①纤维、晶须与基体的最佳结合界面；②纤维、晶须在基体的分散性；③最佳的晶须长经比；④结晶完全的高强度晶须制品；⑤制备工艺的简化。几种碳化硅陶瓷材料的力学性能见表 4-1。

表 4-1　几种碳化硅陶瓷材料的力学性能

Tab. 4-1　The mechanical properties of several SiC ceramics

材　料	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 /MPa·$m^{1/2}$	材　料	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 /MPa·$m^{1/2}$
SiC	500	4	SiC_w/SiC	595	6.7
TiC_p/SiC	418	6.2	SiC_r/SiC	750	25

（3）协同增韧　复合协同增韧是两种或两种以上增韧补强剂共存，而产生协同增韧的机制，其效果远大于它们单独作用的总和。周洋等人研究了部分稳定 ZrO_2 增韧 Al_2O_3（ZTA）、ZTA-SiC_w 和 ZTA-SiC_p 复合材料。认为在三种增韧补强的方式中，相变晶须复合增韧效果最好，相变颗粒复合增韧的作用次之，纯相变增韧的作用最小。在这些方法中，California University 的 Zuhair A Munius 等人进行的 TiC/Al_2O_3 复合材料的制备研究取得了一定的成果。通过采取无压烧结和热加工方法，可以得到高耐磨性、高强度、高断裂韧性和好的电导性。主要用途是切削工具，占据了陶瓷切削工具的主流，而陶瓷切削工具又约占整个切削工具的 5%。

（4）颗粒增韧　用颗粒作为增韧剂，制作颗粒增韧陶瓷基复合材料，其原料的均匀分散及烧结致密化都比短纤维及晶须复合材料简便易行。因此，尽管颗粒的增韧效果不如晶须与纤维，但如颗粒

种类、粒径、含量及基体材料选择得当，仍有一定的韧化效果，同时会带来高温强度、高温蠕变性能的改善。所以，颗粒增韧陶瓷基复合材料同样受到重视，并开展了有效的研究工作。颗粒增韧陶瓷基复合材料的韧化机理主要有细化基体晶粒、裂纹转向与分叉等。近年来，纳米颗粒增韧陶瓷基复合材料，已成为研究热点。1987年，德国的 Karch 等人首次报道了所研制的纳米陶瓷具有高韧性和低温超塑性行为。日本大阪大学新原皓一等人在微米级的 Al_2O_3 基体中引入纳米 SiC 分散相，使材料的机械性能得到很大的提高，其强度比单组分 Al_2O_3 陶瓷提高近 300%，断裂韧性也提高 40%，除此之外，纳米复合也能对材料的硬度、弹性模量、热膨胀系数、热导率、抗热震性等产生影响。在 Al_2O_3 陶瓷的颗粒增韧工艺中，金属强化法即添加某些金属（例如 Ni，Al，Cr，Ag 等）颗粒可获得较明显效果。重庆大学周正等在制备 Al/Al_2O_3 复合材料的新方法中指出，Al/Al_2O_3 复合材料具有密度小、耐高温、耐磨损及抗热震性等特点。他们分别通过烧结、熔体浸渗、铝合金高温氧化三种工艺观察，研究了制成的 Al/Al_2O_3 复合材料的组织形貌与性能，得到了较好的效果。金属增韧的 Al_2O_3 复合陶瓷韧性的提高主要归功于金属颗粒的塑性变形。但是，由于金属的熔点一般较低，且与 Al_2O_3 陶瓷的润湿性差，金属颗粒的添加又会降低烧结体的密度和高温力学性能，因此可添加的金属的量会受到限制；另外，由于金属的抗氧化性和抗腐蚀性较差，Al_2O_3 陶瓷的化学稳定性会因金属的添加而降低。

4.1.6 陶瓷及其复合材料发展趋势

如前所述，陶瓷材料的脆性本质影响了其应用，主要原因之一是陶瓷内部存在缺陷，为克服该缺点，近 20 年来围绕 Al_2O_3 陶瓷基复合材料和其他陶瓷基复合材料多次形成研究热潮，这些陶瓷材料在设计、制备、加工和检测等方面共同经历了以下几个方面的努力和尝试[27~29]。

4.1.6.1 结构陶瓷及其复合材料设计

陶瓷及其复合材料的设计围绕改进陶瓷材料的韧性和可加工

性，大约经历了以下几个阶段：

（1）相变增韧陶瓷　利用 ZrO_2 在应力作用下由四方相向单斜相转变时的体积膨胀效应，抑制裂纹的扩展和萌生，由此提高陶瓷材料的断裂韧性，其在低温下的应用获得极大成功，主要有 ZrO_2 陶瓷及其增韧的 Al_2O_3 陶瓷。

（2）高精细陶瓷　以纳米陶瓷和纳米 Al_2O_3 陶瓷复合材料为典型，其目的是尽量消除陶瓷内部的缺陷，减小陶瓷的内部缺陷的尺度和数量，防止裂纹产生。

（3）高韧性/高硬度 α-Sialon 陶瓷　该材料使用 α-Si_3N_4 为原料，烧结过程因部分相变可获得由细长 β-Si_3N_4 晶体穿插在等轴状 α-Si_3N_4 中所组成的自增韧陶瓷，其中，目前最新研制出的具有高长径比的 α-Sialon 可获得高的硬度和高的断裂性。

（4）可塑性变形陶瓷　以 Ti_3SiC_2 为代表的一类在室温到高温总存在一个滑移系的三元合成陶瓷材料，具有金属和陶瓷双重性能，其抗热震性好、导电、导热、耐高温（使用温度 1400℃）、抗氧化，尤其具有可加工性，是一种新型奇特材料。

（5）纤维及晶须增强陶瓷基复合材料　此类材料容忍陶瓷基体中存在缺陷，但缺陷对裂纹扩展不敏感，它是依靠增强体纤维的特性来保持高强度并借助纤维与基体断裂过程的能量消耗提高材料的断裂韧性和断裂功的。该类材料在重要结构零件（如航空、航天零件、刀具、模具等）应用尤其广泛。

（6）叠层结构陶瓷基复合材料　该材料也称仿生复相陶瓷，最初是用 SiC 薄片与石墨片交替叠层而成的结构复合材料。其断裂韧性和断裂功比常规陶瓷高几倍到几十倍，分别达 $15MPa \cdot m^{1/2}$ 和 $4250J \cdot m^{-2}$。其指导思想是人为的制造缺陷层（石墨），并利用缺陷层阻断裂纹的扩展。这是最新的研究热点，并已取得很好的成果。

综上所述，陶瓷材料发展的过程也是陶瓷增韧的发展过程，设计思想经历了“限制和减少缺陷—容忍缺陷—利用缺陷”的变化过程[30]。

4.1.6.2 有关陶瓷及其复合材料的制备与加工技术

陶瓷材料具有熔点高、硬度大、耐磨、一般不导电等特点，因此在制粉→制坯→烧结→加工各个制备和加工环节都不同程度地增加了成本，由于制备和加工技术不仅直接影响材料的性能，影响材料的成本，也直接影响陶瓷材料的推广应用。因此，陶瓷材料的低价制备和加工技术，一直是陶瓷界致力攻关的重要内容。例如，利用凝胶注模方法可使生坯固相含量达到60%以上[31,32]，固化后密度可高达65%，不仅性能大大优于冷压生坯工艺，可获得更复杂形状，而且使后续烧结成本大幅度下降，是目前最新的制坯技术之一。烧结技术也不断改进，其中无压烧结、低温烧结、微波烧结、等离子快速烧结等技术一直是陶瓷界的攻关内容，是降低成本、节能降耗的关键。陶瓷材料加工也是技术难题，除特种加工技术以外，利用生坯的精密成型并结合无压烧结技术，实现近净尺寸成型将是重要的发展方向，其特点是，制备和加工一体化，两者已不存在明显的技术分工。此外陶瓷材料的快速成型技术，将材料的加工与成型有机地结合在一起，使近净尺寸成型成为可能。这包括分层实体制造（LOM）、熔化沉积造型（FDM）、形状沉积成型（SDM）、喷墨打印法（Inc Jet Methods）、喷墨沉积（Inc Jet Deposition）、立体光刻（SLA）、选区激光烧结（SLS）等，其特点是由局部到整体，逐渐堆积成所需形状，目前用该方法已成功加工出Al_2O_3、ZrO_2等陶瓷材料。

4.1.6.3 有关陶瓷材料的可靠性检测与评价技术

陶瓷材料可靠性、稳定性差，影响了其在很多重要领域的应用，因此陶瓷材料的检测和评价技术以及表征技术也是重要的研究前沿，除传统的研究方法以外，利用声学及声像技术检测与评价陶瓷材料是最新研究技术之一[33,34]。其特点是快速、可靠、无损检测。

4.1.6.4 结构陶瓷的基础和实用化研究前沿

结构陶瓷的基础和实用化研究虽然已有长足进步，但制约材料性能和实用化的因素还不少，其中急需攻关的基础和实用化研究内

容包括[27]：

① 陶瓷复合材料的界面化学和界面调整，包括陶瓷/陶瓷、陶瓷/金属、陶瓷/有机物。

② 陶瓷材料的理论设计，包括从“宏观—亚微观—原子级—电子级”层次的“统一断裂观”的理论设计。

③ 陶瓷材料的磨损和润滑。

④ 环境下的陶瓷材料腐蚀与承载条件下的陶瓷材料断裂失效问题。

⑤ 非均质材料的高温稳定性。

⑥ 复杂体系的陶瓷相图。

⑦ 高性能、批量化、低成本先进陶瓷的制备和加工技术。

a. 高性能、批量化、低成本、系列化陶瓷粉体及纤维的制备技术。

b. 高可靠性、低成本、适于批量化的近净尺寸成型技术。

c. 高可靠性、低成本、适于批量化的连续化烧结技术。

⑧ 先进结构陶瓷的可靠性及性能评价技术。

a. 结构陶瓷的可靠性和保障体系研究。

b. 结构陶瓷材料物理力学性能检测方法与标准及评价技术。

c. 结构陶瓷材料可靠性的声学快速评价技术。

4.1.7 金属间化合物/陶瓷基复合材料

如前所述，金属颗粒增韧补强陶瓷材料是提高陶瓷材料性能的一种有效方法，但是，金属颗粒的添加，会使得陶瓷材料的熔点和抗氧化性降低，而且金属与陶瓷的润湿性差，能加入到陶瓷材料中的金属量会受到限制，因此金属对于陶瓷材料的增韧补强的程度是受到限制的。但是金属间化合物具有金属键和共价键，原子长程有序排列，其使用温度可介于金属超硬合金和陶瓷之间。虽然金属间化合物相对于金属是脆性材料，但相对于陶瓷则具有一定的塑性。而陶瓷材料则具有离子键和共价键，其脆性较大而塑性较小。这样如果利用二者进行复合，有可能消除金属增韧陶瓷材料的一些弊端，获得既有一定强度又有一定塑性的材料。尽管在 1995 年之前

对于金属间化合物作为第二相物质增韧陶瓷材料的研究甚少，但上述优良性能表明金属间化合物通过其本身的脆性韧性转换机理，通过控制裂纹扩展，第二相的脱开与拔出机理可使陶瓷材料的室温、高温韧性与强度得以提高。基于上述认识，1995 年以来有关材料研究人员开展了金属间化合物/陶瓷复合材料的研究，其中 Ni-Al/Al_2O_3 和 Fe-Al/Al_2O_3 是研究较多的两类。1990 年 S. L. Draper 等[35]研究了 Fe-Al 合金与各种纤维的反应情况（包括碳化物、氧化物、高熔点合金等纤维材料），并进行了热动力学计算，研究结果见表 4-2。

表 4-2　热力学计算小结[6]

Tab. 4-2　Summary of thermodynamic calculations[6]

纤维种类	反应模式	相容性
SiC	形成 FeSi 、Al_4C_3	不
B_4C-B	形成 FeB 和游离碳	不
Al_2O_3	无反应	是
W	W 在 Fe-40Al 中的溶解	是
MoHfC	形成 Mo_3Al	不

由表 4-2 可以看出，Fe_3Al 与 Al_2O_3 具有较好的适配性能，两者之间无界面相形成。AJAY K. MISRAZ 在 1990 年也分析预测了以 Fe-Al 金属间化合物为基体，陶瓷为增强体复合材料的热动力学可能反应产物[36]，分析结果见表 4-3。上述结果对复合材料的设计也是非常重要的。上述研究表明，Fe_3Al 用于复合材料设计，无论是用于增强体还是基体都是可行的，尤其与 Al_2O_3 具有较好的匹配性能。

事实上，由于金属间化合物/陶瓷基复合材料具有良好的前景和优异的可行性，已引起材料研究者的高度重视，目前包括中国山东大学材料学院、台湾，德国等研究人员已开展了富有成果的研究。

表 4-3 增强体与 Fe-Al 基体反应产物[36]

Tab. 4-3 List of reaction products for reinforcement and Fe-Al matrix at unit activity and the pertinent reactions[36]

陶瓷材料	化学反应
B_4C	$4Fe+B_4C=4FeB+C$
Cr_2O_3	$2Al+Cr_2O_3=Al_2O_3+2Cr$
SiO_2	$4Al+3SiO_2=2Al_2O_3+3Si$
TiO_2	$4Al+3TiO_2=2Al_2O_3+3Ti$
BN	$Al-BN=AlN+B$
Si_3N_4	$4Al+Si_3N_4=4AlN+3Si$
CrB_2	$6Al+8Fe+4CrB_2=8FeB+Al_6Cr_4$
SiC	$3Fe+4Al+3SiC=3FeSi+Al_4C_3$
CaO	$8Al+3CaO=Al_2O_3+3CaAl_2$
CeO_2	$10Al+3CeO_2=2Al_2O_3+3Al_2Ce$
HfO_2	$10Al+3HfO_2=2Al_2O_3+3Al_2Hf$
TiO	$5Al+3TiO=Al_2O_3+3TiAl$(for Fe-50Al)
	$6Fe+2Al+3TiO=Al_2O_3+3Fe_2Ti$(for Fe-40Al)
ZrO_2	$10Al+3ZrO_2=2Al_2O_3+3Al_2Zr$
LaN	$3Al+La=AlN+LaAl_2$
ZrN	$3Al+ZrN=AlN+Al_2Zr$

4.1.8 对金属间化合物/陶瓷复合材料（I/CMC）发展趋势的几点认识

从文献报道来看，I/CMC 复合材料的研究正处于起步阶段，但新的研究热潮正在形成，一方面是由于 I/CMC 复合材料具有优异的力学性能和使用性能，另一方面还由于具有相对简单的制备工艺和低的成本，因此其制备工艺和成本均具有强的竞争能力。基于上述文献和分析可以看出，虽然目前关于 I/CMC 复合材料的研究广度和深度都嫌不足，对其各项性能、制备工艺以及增韧机理等方面的研究还不是很深入，但正是由于这是一片尚待开发的处女地，为研究提供了更为宽广的新领域，也是作者撰写本书的目的之一。I/CMC 复合材料与通常的颗粒增强复合材料比较有明显的不同，这不仅表现在性能上，也表现在制备工艺上，例如 Fe-Al 金属间化合物及其复合粉体合成过程存在剧烈的放热等现象，为解决上述问

题，I/CMC复合材料的研究方法与制备工艺应具有自己的一些特点。

4.2 氧化锆陶瓷复合材料的研究方法

4.2.1 材料性能预测与设计

传统的材料研究方法以“试错”法（trial and error method）为主，为了研制一种新材料，人们要变换多种工艺配方和工艺，制成成千上百种样品，分析其成分和结构，测试其性能，从中找出一种理想的材料和工艺。若所有的样品都不适用，然后另行试验一批，这是一种预见性不强的研制方法，不仅曲折迂回，而且费工费时。新的材料研究方法始于20世纪50年代，其目的是按指定的性能来定做材料，按生产要求“设计”最优的制备和加工方法。80年代以来，“材料设计”方法日渐成熟，主要基于以下三个原因：①物理学和化学的发展。特别是固体理论、量子化学和化学键理论的发展，使人们对材料结构和性能的关系有了系统的了解，对材料的制备、加工使用过程中的物理化学变化也有了较深的认识，这就为材料的设计打下了理论基础。不过目前固体理论和量子化学尚只能计算简单体系，仅能为新材料提供新的概念和线索，预报和预测新材料的有关性能，不过即使如此，也为材料的设计提供了很大的方便。②计算机信息处理技术的建立和发展。该技术的快速发展使人们能将物理理论、化学理论和大批杂乱的实验数据沟通起来，通过归纳演绎相结合的方法对新材料研制做出决策，为新材料的设计和实施提供有效的技术和方法。目前实用化的材料设计主要以该方法为主。③材料制备新技术的发展。该发展使制备过去不能制备的人造材料成为可能。将这些新的技术与传感技术、人工智能技术、自动控制技术相结合，为材料制备加工方法的优化设计开辟了新的方向。

基于上述原因，对I/CMC复合材料的研究方法拟将传统的材料设计方法与新的“材料设计”相结合，力求使材料的研究方法更有效、更实用。

其中，本节用 EET（empirical electron theory of solids and molecules）理论对典型金属间化合物/陶瓷复合材料的性能进行了预测与探讨，然后研究了金属间化合物/陶瓷复合材料制备工艺。例如提出了 Fe_3Al/Al_2O_3 复合材料的熔渗制备工艺和机械合金化方法下的低温烧结工艺，利用 Fe_3Al 与 Al_2O_3 之间较大的熔点差，设计了熔渗工艺研究方法。对不同 Fe-Al 含量的 $Fe\text{-}Al/Al_2O_3$ 复合材料进行了理论设计，就复合材料的性能及其界面特征提出了相应的理论研究方法。此外还就复合材料的失效方式进行了研究，首次提出了承载条件下，利用声像原理研究复合材料失效特征的试验方法，并结合 $Fe\text{-}Al/Al_2O_3$ 刀具工作状况进行了热震失效模拟。反过来，利用金属间化合物/陶瓷复合材料的上述已有研究成果，通过归纳演绎相结合的方法初步建立了该新材料的专家系统，使该系列新材料的设计具有了可操作性。本节将为后面的性能和微观结构研究提供所需试样，同时对测试方法和测试内容进行了说明。

4.2.1.1 复合材料的性能预测理论与方法

材料的性能是材料使用的依据，材料设计的关键是弄清楚结构与性能之间的关系，而后者主要取决于其电子结构、原子结构和化学键结构[37]。

20 世纪材料界推出了几种理论设计与计算模型，其中 Boesch 和 Slaney[38]提出了预测镍基高温合金中有害 TCP 相析出的 PHAC（phase computation）方法。日本学者汤川夏夫和森永下彦以 DV-xaclaster 分子轨道计算为基础发展起来一种实用型合金理论设计方法，称为 d 电子理论。Tasker 和 Stomeham 等人从镜像力的角度对含有离子键晶体的内部界面能量进行了计算，从而建立起普遍公认的第一原理[39]分子动力学方法。考虑到陶瓷除离子键晶体外，还有共价键晶体，在界面上引起的电核转移及微观化学结合起重要作用，Car-Parrinello 等人发展了这一理论，使该理论已适合于有机高分子、陶瓷等材料的表面和界面、晶体缺陷等计算[40]。在总结国内外研究动态的基础上，我国学者提出一系列较为切合实际的新的计算模型和理论，1978 年余瑞璜院士提出了固体与分子经验

电子理论（EET 理论），为材料的理论设计提供了量化计算手段[41]。此后程开甲院士提出了研究固体元素和化合物特性的方法——TFD 模型，不久又提出了改进的 TFD 模型，为固态物理理论应用于材料的理论设计提供了强有力的手段[42]。由于上述理论的建立，20 世纪 90 年代开始在我国形成了一股材料理论设计研究热潮，并取得了十分显著的实用效果，其中金属材料的应用成果最为显著[43~46]。

研究表明，EET 理论与 TFD 模型在材料理论设计中具有重要的实用价值，在金属材料研究中已取得一批与实际材料性能相符合的重要成果，但是在无机非金属材料以及复合材料领域的研究仅局限于一般电子结构参数的计算，还未能把其与材料性能的理论设计有机地结合起来，因此开展该领域的研究工作就具有特别重要的意义。

4.2.1.2 *材料性能预测理论的 EET 方法*

EET 理论[45]认为，在自由状态下，一个原子具有一系列不同的定态，与此相应，在分子和固体中的原子也具有一系列不同的原子状态，这些状态普遍地采用双态杂化方法进行描述。从自由原子的双态杂化可以看出，杂化后的结果状态总是某两个原子状态杂化后的中间状态，为尽可能多的把分子和固体中出现的实际状态包含在他们中间，所以说参与杂化的双态应该是两个极端状态，EET 将这两个极端状态分别称为 h 态（头态）和 t 态（尾态），而两个极端状态通常尽可能选取与自由原子的最稳定状态对应的状态，或选取在分子与固体中可能出现的各种价态中具有最低最高的价态，或选取能够包括元素具有各种不同磁性行为以及不同导电性的状态。与原子的自由状态不同，在固体与分子中原子状态用哑对电子 n_d、磁电子 n_m、共价电子 n_c、晶格电子 n_l（价态特征）和原子单键半距 R（I）（尺寸特征）来描述。由于两个原子 u 和 v 结合时总有共价电子对存在，共价电子对用 n_a 表示，而两个原子之间的距离叫共价键距，用符号 D^{uv}（n_a）表示。在 Pauling 等人的研究工作基础上，EET 理论在 D^{uv}（n_a）、R^u（I）、R^v（I）、n_a 之间建立

了如下关系

$$D^{uv}(n_a)=R^u(I)+R^v(I)-\beta\lg n_a \tag{4-1}$$

式中，u 和 v 可以是同种原子，也可以是异种原子；n_a 可以是整数也可以是分数；a 代表不同的键，$a=A$，B…；β 是一个参数，它的取值依赖于所讨论的分子或晶体中最强的键 n^M 的值。

$$\beta=\begin{cases}0.710 & n^M<0.250 \quad 或 \quad n^M>0.750\\ 0.600 & 0.300\leqslant n^M\leqslant 0.700\\ 0.710-2.2\varepsilon & n^M=0.25+\varepsilon\end{cases} \tag{4-2}$$

式中，$0<\varepsilon<0.050$（通常对金属取 0.60，陶瓷取 0.710）。

分子和固体的价电子结构理论计算方法主要是指键距差（Bond Length Difference，BLD）方法，其基本思想是[45]：在已知所要计算体系的原子空间排列（晶体结构类型）、晶格常数和原子坐标参数的具体数值前提下，假设在一个分子或晶体内的一个结构单元中有 N 个不同长度的键，其键距分别为 $D^{uv}(n_a)$，则每一个价键都有一个键距方程式，将 D^{uv}（n_a）值从小到大排列起来，则有 $D^{uv}(n_A)$，$D^{uv}(n_B)$，$D^{uv}(n_C)\cdots D^{uv}(n_N)$等 N 个键距方程，将 $D^{uv}(n_A)$与 $D^{uv}(n_B)$，$D^{uv}(n_C)\cdots D^{uv}(n_N)$每个方程相减，则可得到$N-1$个键距差方程($r_a=n_a/n_A$)

$$\lg r_a=[D^{uv}(n_A)-D^{uv}(n_a)+R_s(I)+R_t(I)-R_u(I)-R_v(I)]\frac{1}{\beta} \tag{4-3}$$

根据 EET 理论还可以建立一个 n_A 方程

$$n_A=\frac{\sum n_{cj}}{\sum I_a r_a} \tag{4-4}$$

式中，$\sum n_{cj}$为一个结构单元内全部原子提供的共价电子总数；I_a 表示某种键的等同键数。

显然式（2-3）与式（2-4）组成 N 个方程式的方程组。根据已知的原子杂化表，可以对于所涉及原子的各个杂阶的 $R(I)$、n_c 等带入方程组进行试算，这样对不同原子的每个杂阶组合可以计算出相应的理论键距 $\tilde{D}^{uv}(n_a)$，当所取的杂阶符合原子所处的实际状态

时，计算出的理论键距 $\widetilde{D}^{uv}(n_a)$ 应与实验键距 $D^{uv}(n_a)$ 一致[要求 $\Delta D=\widetilde{D}^{uv}(n_a)-D^{uv}(n_a)<0.050$]。方程组中有 N 个未知数，可以联立求解。但理论键距 $\widetilde{D}^{uv}(n_a)$ 与实验键距 $D^{uv}(n_a)$ 一致这一条件的原子杂阶组合可能不止一个，需要根据经验和一定原则进一步确定。

4.2.2 复合材料的相容性分析

Fe_3Al 合金脆性大，塑性差，超点阵结构决定了其严重的加工硬化特性，因此不易加工成型，但是，对材料的实际加工试验表明，铸态 Fe_3Al 合金的热形变性能与切削性能在特定条件下呈现大的差异，不仅加工性能不同，甚至表现出磁性的很大不同。根据 EET 理论，价电子参数与合金的性能密切相关，材料的塑性主要与晶格电子有关。晶格电子是余瑞璜教授引入的一个概念，是指在由多个原子组成的固体体系内，处于 3 个、4 个甚至 6 个以上的原子所围绕的空间内的价电子，这些电子既不是分布于它们所属的原子内，也不是处于成键的两个原子间的连线上，而是游荡在由 3 个或更多原子围成的空间内。在同一结构中，其中晶格电子数越多，塑性越好，晶格电子之所以能导致塑性，是因为晶体内原子间的键络断开前，键上的共价电子起主要作用，当在外力作用下，共价键断开时，键上的晶格电子起维系原子间结合的作用，使晶体不易分离，故表现出塑性。这一特点已被很多研究者证实[49~51]。以Fe-Al金属间化合物为例，由于在室温下的 Fe_3Al 合金，其平衡产物包括：a 无序固溶体，B2 和 DO_3 有序相等多种结构，而不同结构的晶格电子数是有较大差异的，尤其 a 无序固溶体相和 B2 相的存在，不仅对力学性能和加工性能有很大的影响，而且，在无序固溶体中，平均原子具有 Fe、Al 原子彼此相消的原子磁矩[45]，这将严重影响材料的磁性。所以分别计算比较各种 Fe_3Al 结构和混合结构的价电子结构，对了解 Fe_3Al 合金的力学性能与氧化铝的适配性能是十分有益的。

Fe-Al/Al_2O_3 复合材料属于金属颗粒增韧补强的陶瓷基复合材料，由于 Fe_3Al 具有半陶瓷性质，Fe-Al 合金有比 Al_2O_3 有更好的

塑性和韧性，预计其与 Al_2O_3 陶瓷复合应有较好的适配性能，但是复合材料设计的成功与否，很大程度上与材料的晶界和相界有关（比如是否有界面相，是否存在共格、半共格、非共格关系），与基体和增强体的弹性及热匹配有关。从固体与分子电子理论的观点来看，复合材料的原子状态与性能可以用其共价电子数、晶格电子数、磁电子数、总有效价电子数及单键半距等一套参数来表征，为此，就要建立相应的键络方程，并在此基础上计算其电子结构参数及键能。而复合材料在界面处结合的好坏，从微观层次上分析，又与晶界处晶胞中的电子密度变化密切相关，显然为达到新的界面平衡条件，各相晶胞间将进行电子的重新分布，也就是说物相的种类和含量的变化所引起的界面反应及界面结构的变化将以界面电子密度和界面能量变化的形式反映出来。为此本文将分别计算各单相的价电子结构，为进一步计算复合材料的界面电子密度和界面能量奠定基础。

根据改进的 TFD 模型，对凝聚态物质，其中一个重要的边界条件就是各原子间表面上电子浓度必须连续[39]，所以计算并比较各相的电子密度，对判断材料的复合特性将是十分重要的（注：由于 Fe_3Al 在特定情况下表现出无磁性，所以对杂化双态中的头态和尾态选择，应予特别考虑，见参考文献[52]）。

4.2.3 复合材料的制备与性能研究方法

4.2.3.1 复合材料设计原理

金属间化合物与 Al_2O_3 都是性能优异的材料，主要性能见表 4-4。本研究拟根据金属间化合物与 Al_2O_3 陶瓷的特性，利用两者的优点，实现两者的有机复合，达到预期的复合效应。根据材料复合理论[47,48]，复合现象中存在各种复合效应，包括线性效应和非线性效应，其中线性效应又分平均、平行、相补、相抵等效应，非线性效应又包括乘积、系统、诱导和共振等效应。在金属间化合物/Al_2O_3 复合材料中，预期重要的是基于平均的加和效应，即

$$P_c = V_R P_R + V_M P_M \tag{4-5}$$

式中，P_c 表示复合材料的某种性质；V_R 表示增强体的体积分数；V_M 为基体体积分数；P_R、P_M 分别为增强体与基体的性质。

表 4-4　Fe_3Al 与 Al_2O_3 的主要性能[48,53]

Tab. 4-4　Main performance of Fe_3Al and Al_2O_3[48,53]

材　料	结构	杨氏模量/GPa	熔　点/℃	热膨胀系数/10^{-6} K^{-1}	密度/$g \cdot cm^{-3}$	强度/MPa	塑性 δ/%	硬度 HRA (HB)
Al_2O_3	六方	390	2050	8.8	2.73	285(弯)	0	88
Fe_3Al	DO_3	140	1540	11.5	6.72	455(拉)	2.0	274
Fe-Al	B_2	259	1250～1400	12.3	5.56	450(拉)	1.2	257

根据平均加和效应，预期新的复合材料断裂韧性 K_{IC} 和抗弯曲强度 σ_w 以及密度 ρ 等性能将介于金属间化合物与 Al_2O_3 性能之间，并较 Al_2O_3 有较大幅度提高。其次新复合材料的硬度 HRA 应具有相补效应，复合过程新相的形成和细晶等结构将对材料硬度有所贡献，使材料硬度较 Al_2O_3 略高。在非线性效应中，诱导效应将在复合材料中发挥作用，以 Fe_3Al/Al_2O_3 复合材料为例，Fe_3Al 的晶型可能会通过界面诱导 Al_2O_3 基体结构的改变，并形成某些新相，增强相与基体相的相互包覆，也可能避免 Fe_3Al 环境氢脆的发生。当然预期复合材料性能是基于 EET 理论计算与金属增韧机理基础的。金属增韧 Al_2O_3 基复合材料主要归功于金属颗粒的塑性变形，由断裂力学理论，在外力继续作用下，微裂纹的尖端将产生局部应力集中，应力集中又会引发裂纹尖端的局部塑性变形，如果塑性变形区组织为铁铝金属间化合物，塑性变形会松弛应力，使裂纹扩展更困难，从而提高材料的韧性，此外金属间化合物的组成元素非金属性强，结构中出现部分共价键，使原子间结合力增强，化学结合趋于稳定，长程有序结构抑制了交滑移过程，减少了滑移系统，从而降低了循环加载过程中裂纹萌生的可能性，提高了材料的疲劳寿命[54]。

4.2.3.2　金属间化合物/陶瓷复合材料基体与增强体的设计

为制备金属间化合物/陶瓷复合材料，以 $Fe\text{-}Al/Al_2O_3$ 复合材料为例，拟定复合材料基体与增强体的设计方法。首先根据不同制

备工艺选取不同形态的 Fe_3Al 增强体。在熔渗烧结工艺中，选用化学比为 Fe-28%Al（原子分数）的铸态 Fe_3Al 块。在粉末冶金烧结工艺中，试验采用合成铁铝金属间化合物复合粉体，根据惯例复合粉体按过化学比 Fe-28%Al（原子分数）组成（以保证形成足够的 Fe_3Al），经球磨混制，然后按表 4-5 所列配比与 Al_2O_3 制成复合材料。为比较不同材料对 Fe_3Al 的熔渗效果，分别选取 Sialon，Si_3N_4，SG4 等粉体作为基体，与 Fe_3Al 基体进行对比实验，见表 4-5。复合材料的性质通常与晶界的组成有重要关系，为促进烧结过程中坯体的致密化，一般要加入烧结助剂（添加物），添加物往往在晶界处富集，形成低熔点第二相，这对复合材料是不利的。因此对 Fe-Al/Al_2O_3 复合材料的设计，不添加烧结助剂，这不仅是因为 Fe_3Al 与 Al_2O_3 相容性好[55]，不易产生界面相，还因为制备过程采用热压烧结，有利于材料的致密化。但是考虑到材料理论设计获得重要成果[22]和合金化对金属间化合物及其复合材料的有利影响[56]，本研究将在金属间化合物/陶瓷复合材料的前期研究基础上，在复合材料中添加有益的合金元素（Cr、Ti、Mo 等），进一步探讨添加元素对复合材料性能的影响。

表 4-5　Fe_3Al/Al_2O_3 复合材料配比(质量分数)/%

Tab. 4-5　Compounding of Fe_3Al/Al_2O_3 composites

原　料	9801	9802	9803	9804	9805	9806	9807	9808
Fe-Al 粉	40	30	20	10	—	—	—	—
Fe_3Al 铸块	—	—	—	—	30	30	30	30
Sialon	—	—	—	—	—	60	—	—
Si_3N_4	—	—	—	—	—	—	70	—
SG4	—	—	—	—	—	—		80
Al_2O_3 粉	60	70	80	90	70	—	—	—

4.3　氧化锆/氧化铝陶瓷复合材料

高耐磨多元颗粒增强的氧化锆基陶瓷材料具有较高的强度、硬度和断裂韧性，而且该材料的耐磨性优异，其中最主要的是颗粒脱

落机制，具有创新意义。该系列陶瓷材料硬度高、韧性好、耐磨性优，可用于制造刀具、塞规、滑动轴承等工件或用于有较高耐磨性要求的场合。

莫来石具有高温力学性能好，热膨胀系数低，密度小，热稳定性和化学稳定性高，原料来源丰富等优点，但其常温力学性能差；氧化铝则具有常温力学性能较好，化学稳定性和热膨胀系数高而高温力学性能差的特点；氧化锆常温力学性能优异，密度大，热膨胀系数高，高温力学性能差且成本高，但因它在加热过程中具有晶型转变的特点，具有提高材料的强度和韧性的效果。若将以上三种材料进行复合，充分利用各相的优点以弥补其不足，可获得具有优良性能的氧化铝-莫来石-氧化锆复合材料。这已引起人们的广泛重视，已有的研究成果也表明这种复合材料是一种极具潜力的结构陶瓷材料[57]。

当 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 比值低时，力学性能好的 Al_2O_3 相含量低，力学性能差的莫来石相含量较高，加之试样含有较高的单斜 ZrO_2，使材料内部微裂纹多且连通，故其强度和弹性模量（E）低，此时 K_{IC}必然也较低。随着 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 比值升高，试样中莫来石减少，而氧化铝相增加并成为基相，且因莫来石的热膨胀系数小于氧化铝，莫来石晶粒处于受压应力状态，微裂纹在 Al_2O_3 与莫来石的晶界处不易形成，两者结合较好。另外，因单斜 ZrO_2 减少，材料内部裂纹少，加之少量四方 ZrO_2 的增强增韧作用，故 K_{IC}较高。但当 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 比值比值超过 4 时，尽管试样中 Al_2O_3 含量高，但在此温度条件下，材料烧结程度差，加之 ZrO_2 含量太少，尤其四方 ZrO_2 减少，其增强增韧作用减弱，故 K_{IC}又降低。若继续升温（如最高温度为 1600℃），虽可提高材料的烧结程度，但因晶体粗化，不利于改善材料的力学性能。

综合 Al_2O_3 和 ZrO_2 系陶瓷材料的性能，设想在 Al_2O_3 陶瓷中加入 ZrO_2制备 Al_2O_3/ZrO_2 烧结体材料，这样可以用 ZrO_2的优点来弥补 Al_2O_3 的弱点，使达到一种性能优良，安全可靠，成本低廉的新型材料。其理论依据是 Al_2O_3 和 ZrO_2 在高温下能共熔，并

且 Al_2O_3 颗粒的存在还有助于 ZrO_2 四方相的保留，对其增韧有促进作用[39]。ZrO_2/Al_2O_3 复合材料，因具有优良的力学和热力学性能，近年来受到普遍重视[37,38]。在该复合材料中 ZrO_2 以两种方式存在，一是 ZrO_2 存在于 Al_2O_3 晶粒间，另一是 ZrO_2 呈球状形式嵌在从 Al_2O_3 晶粒内。对处于 Al_2O_3 晶粒内 ZrO_2，曾研究了其在基体产生的应力分布和用高分辨电镜作了界面观察[38]。虽然对于以 Y_2O_3 稳定的四方相 ZrO_2(Y-TZP)已经明确指出 ZrO_2 中存在成核相变过程[3,4]，但对于 ZrO_2/Al_2O_3 复合材料而言，其中晶粒内虽大多 ZrO_2 以四方相形式存在，并对周围基体产生应力[39]。采用同样的制备方法，把成型后的试样分别在 1500℃、1550℃、1600℃、1650℃进行烧结，由 Al_2O_3 和 ZrO_2 相图知[40]，Al_2O_3 和 ZrO_2 几乎不能共熔，因此，Al_2O_3 粒子弥散在 ZrO_2 基质中，高温烧结过程中起到钉扎作用，阻碍 Zr^{4+}（Y^{3+}、Ce^{4+}）扩散传质的进行以及晶界的移动，从而抑制了 ZrO_2 晶体的生长，也提高了试样的烧成温度。但在 1600℃烧成时断裂韧性最好，这是因为随烧成温度的提高，晶粒长大，其中少数晶粒发生相变，在基体中产生少量的微裂纹，这些微裂纹使强度下降了 30MPa，但却起到增韧作用，使韧性上升 0.8MPa·$m^{1/2}$。当温度升到 1650℃，晶粒继续长大，少数晶粒出现二次再结晶，还有大气孔出现，故此时韧性和强度均大幅度降低（见图 4-1，图 4-2）。

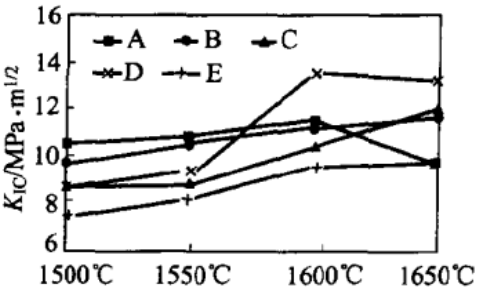


图 4-1 不同温度 ZrO_2 烧成试样的断裂韧性

Fig. 4-1 K_{IC} of ZrO_2 at diffirental sintering temperature

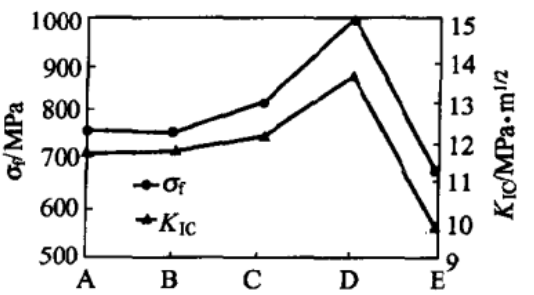


图 4-2 各 ZrO_2 试样的抗弯强度和断裂韧性

Fig. 4-2 The σ_f and K_{IC} of ZrO_2

从增韧机理来分析，ZrO_2 的相变增韧作用和 Al_2O_3 的弥散增韧可以叠加[5]。Al_2O_3 对裂纹的钉扎，弥补了微裂纹对强度的消极作用，因而使得复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性的极值逐渐出现在同一烧成温度。用氨水共沉淀法[39]制备了粒径为 15nm 的 Al_2O_3/ZrO_2 粉末，主要由四方相 ZrO_2 和 Al_2O_3 组成。经测试也得出相应的结论，并得出 Al_2O_3 的掺入，有利于 ZrO_2 陶瓷中四方相的保留，提高了 ZrO_2 陶瓷的硬度与弹性模量，满足了制作轧辊轧制焊管的要求。从以上几组试验看出，当加入 Al_2O_3 适量时，一方面 Al_2O_3 有抑制 ZrO_2 颗粒生长的作用，同时 ZrO_2 也有抑制 Al_2O_3 颗粒生长的作用，因而晶粒细小且均匀；另一方面具有高弹性模量的 Al_2O_3 颗粒（其弹性模量约为 ZrO_2 的 2 倍），使得 ZrO_2 相变增韧陶瓷的相变应力明显提高，也就使得实际贡献在裂纹尖端部位作用加强。再者，由于 Al_2O_3 的热膨胀系数约为 $8\times10^{-6}℃^{-1}$，小于 ZrO_2 热膨胀系数，所以当 Al_2O_3 在 ZrO_2 基体中分布时，Al_2O_3 晶粒处于压应力状态，Al_2O_3 与 ZrO_2 在晶界处结合良好，具有良好的晶界强度，使裂纹不易在 Al_2O_3 与 ZrO_2 晶界形成，因此，Al_2O_3 的加入使 ZrO_2 陶瓷的晶界得到强化，ZrO_2 相变能提高，从而使 ZrO_2 陶瓷的抗弯强度、断裂韧性得到提高。但当 Al_2O_3 含量较高时（超过 50%），Al_2O_3 已经不再是分散相，此时，能发生相变的 ZrO_2 相对含量已经大大减少，因此，相变增韧的效果被削弱，使得 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷的抗弯强度反而下降。近年来，ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷作为最有前途的中低温（＜800℃）结构材料已称为材料领域最为活跃的课题[10]，现在有关 ZrO_2 韧化 Al_2O_3 陶瓷材料的研究都集中在加入未稳定、部分稳定或四方 ZrO_2

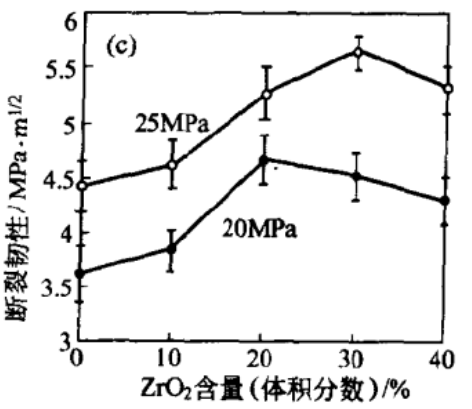


图 4-3 ZrO_2 含量对弹性模量、抗弯强度和断裂韧性的影响

Fig. 4-3 The effects of ZrO_2 constant on the E, K_{IC} and σ_f

多晶上[1]，利用 t→m 相变来达到增韧目的。如图 4-3 所示，压力较低时，断裂强度随 ZrO_2 含量的增加而增加，与其密度的变化趋势相一致，这说明此时影响断裂强度的主要因素是材料的密度。压力为 25MPa 且降温保压所制得材料的断裂强度存在一个极大值，之后随 ZrO_2 含量的增加反而降低，据此推断，此时对断裂强度产生损害的是 Al_2O_3/c-ZrO_2 之间热膨胀差引起的拉应力及微裂纹。由于制备工艺产生的残余压应力基本恒定，而 ZrO_2 含量越多，晶粒尺寸越大，产生的拉应力越大，微裂纹也越多，因而 ZrO_2 含量足够高时，试样中存在的是残余拉应力，当拉应力超过其界面结合力时就产生微裂纹，从而降低了强度，因此表现为断裂韧性的峰值更高，出现在 c-ZrO_2 体积分数更高的试样中。这说明 c-ZrO_2 加入 Al_2O_3 基体中并非都是缺乏相变、粒子收缩而是断裂韧性单调下降。

这与 Lange 所得随 c-ZrO_2 粒子的添加 K_{IC} 单调下降的结果大不相同[38,40]。

与金属类似，表面残余压应力将抑制疲劳断裂过程中的裂纹源形成和表面残余压应力层区的慢裂纹扩展，随后裂纹尖端区的相变诱导残余压应力将阻止裂纹的张开，从而延缓裂纹的进一步扩展，提高疲劳抗力。ZrO_2 增韧陶瓷中的 t-ZrO_2 相变后在裂纹尖端区域内诱生的残余压应力要抑制裂纹的张开[9]，也延缓了裂纹的扩展。由以上的分析知，热压 Al_2O_3/ZrO_2(6Y)陶瓷材料的显微形貌与其他 Al_2O_3/ZrO_2 陶瓷的完全一样，小量 c-ZrO_2 的存在可促进 Al_2O_3 陶瓷的烧结并细化晶粒，从而提高材料的力学性能，但其增韧增强能力有限。

有学者[40]认为 Al_2O_3 陶瓷中的异常晶粒长大是由于 ZrO_2 粒子的不均匀分散造成的[1]，但是周玉等人却得出不同的结果。

他们的试验采用晶粒直径为 0.1μm 的超细 Al_2O_3 和由日本 TOSO 公司提供的平均粒径为 0.05μm 的 ZrO_2/2%（摩尔分数）Y_2O_3（2Y、6Y 系列及 0Y 系列）经湿磨 48h 后得到的纯 ZrO_2 粉末。由试样的 SEM 照片显示出含不同 ZrO_2 含量和不同 ZrO_2 粒

子尺寸的试样中的异常晶粒长大情况，可以发现在 2Y 和 0Y 试样中的异常晶粒长大的特点是呈带状并与热压平面平行，这与过去报道的发生在氧化铝陶瓷中散见的、局部的氧化铝晶粒的异常长大有着本质的区别[37]；而 6Y 试样中的异常晶粒长大则是局部的和不规则的。可见异常晶粒长大与 ZrO_2 的粒径、稳定剂的含量及 ZrO_2 的添加量有关。他们根据晶粒长大理论[3]计算得出异常晶粒长大不但与第二相粒子尺寸密切相关，而且还与其体积分数、基体的平均晶粒半径有直接关系。由于 0Y 和 2Y 试样的制备温度位于四方 ZrO_2 单相区，而四方 ZrO_2 晶粒长大缓慢[4]，因而在热压过程中首先发生的是 Al_2O_3 粒子的优先长大，ZrO_2 粒子被推移到 Al_2O_3 晶界，单向压缩中 ZrO_2 粒子沿热压轴方向的聚集远比热压平面内的大得多，因而热压后期热压轴方向的 ZrO_2 粒子的合并和粗化致使大的 Al_2O_3 晶粒迅速沿热压平面长大，散见的局部的 Al_2O_3 晶粒的异常长大在 ZrO_2 粒子贫乏区。所以，带状的平行于热压平面的 Al_2O_3 异常晶粒长大可通过改变 ZrO_2 粒子的粒径、添加量及其化学成分或采用其他致密化方法来消除[45]。

辊轧工艺是通过高剪切作用将粉末打碎团聚，是粉末均匀化，把缺陷尺寸减到 10μm 甚至到 5μm，从而优化材料结构，提高材料性能[1]。孟宪梅等人采用辊轧工艺制成了素坯密度较高的氧化锆增韧氧化铝复合陶瓷。采用氧化铝（粒径 5～10μm）为基材，与粒径为 8～84μm 的超细 Al_2O_3 和摩尔分数为 3% Y_2O_3 及部分稳定 ZrO_2（粒径为 0.5μm）复合，粉料用球磨机充分混合后，加入适量的有机增塑剂 PVA，然后把混合物通过双辊轧机反复轧制，逐渐将滚距由 4mm 降为 1mm，经多次滚轧后，在滚速相同的轧机上，轧成所需厚度的薄片。把薄片晾干，固化 1～2 天，经过脱脂后常压烧结 2h。

由图 4-4 表明，温度由 1200℃增至 1600℃，烧结体的致密度提高，孔隙率下降，而且 ZrO_2 量直接影响致密化程度。当氧化锆含量为 30%时，致密化程度有很大提高，这对优化材料结构，提

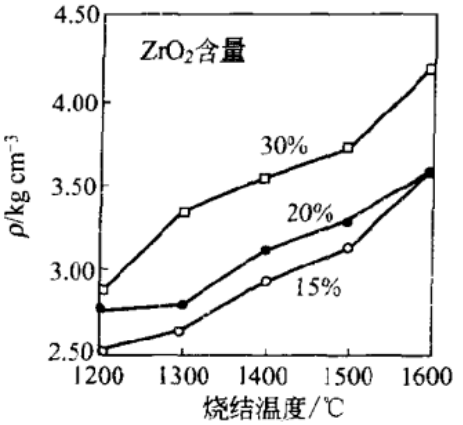


图 4-4 密度与烧结温度的关系

Fig. 4-4 The relationship between dencity and sintering temperature

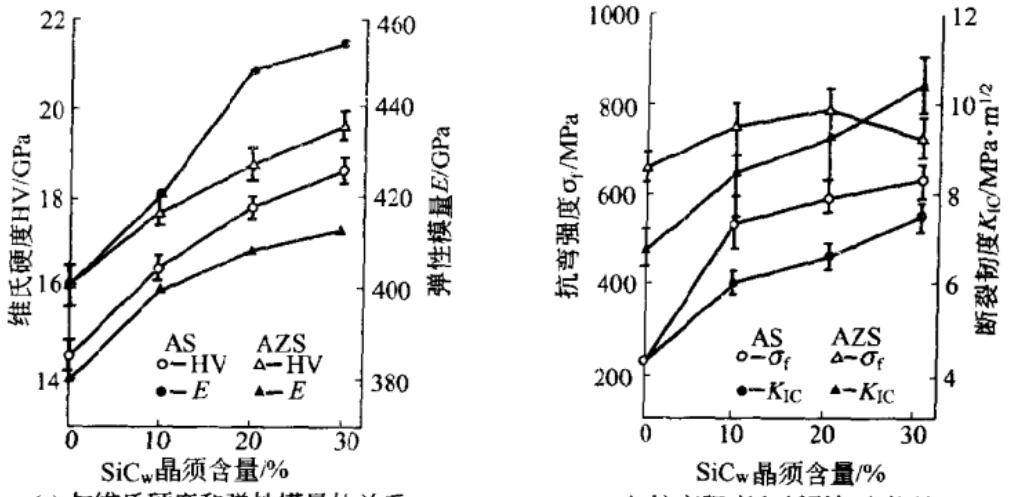
高材料力学性能，尤其是强度贡献很大。陶瓷中应力场的存在证实了X射线对 α-Al_2O_3 单位晶胞体积的分析结果，α-Al_2O_3 晶胞的最大形变是在只有立方晶型的 ZrO_2 相存在的试样中出现，在其他试样中形变较小。显而易见，含 ZrO_2 的真空烧结陶瓷以及空气烧结陶瓷的各种不同相组成都将会影响陶瓷的耐磨度。立方 ZrO_2 是 Al_2O_3 陶瓷的增韧相，类似空气烧结陶瓷的四方晶型，因此，含立方 ZrO_2 的陶瓷的耐磨度比空气烧结陶瓷的耐磨度低一个数量级[46]。

4.4 氧化锆/碳化硅陶瓷复合材料

已有研究表明[37,38]，相变增韧和 SiC_w 增韧使 Al_2O_3 陶瓷的抗弯强度（σ_f）和断裂韧度（K_{IC}）显著提高，这两种增韧作用相复合时的效果则由于以前工作的试验条件不同而认识不统一[38~42]。采用粉料中氧化铝和氧化锆两者的体积比为 92∶8 不变，纳米碳化硅加入量为粉料总体积的 0 和 10%，制备两种复合粉料制品。将两种粉料分别配成分散良好的悬浮液，将两种分散液混合，用玛瑙球在 QGM3-1 轻型罐磨机聚氨酯磨罐中湿磨 22h。混好的浆料用无水乙醇清洗 3 遍，然后在氮气气氛中 0.93MPa 下热压烧结，1650℃中保温半小时[55]。周玉等人的制备工艺与之相似，试样有 AS 和 AZS 材料，AZS 材料中含有 20%（体积分数）2Y-ZrO_2，AS 材料中随 SiC_w 含量从 0 增加到 30%（体积分数）[48]。

图 4-5 表明，AS 材料的抗弯强度随 SiC_w 含量的增加而不断提高，而且最初加入的 10%（体积分数）SiC_w 强化效果最为显著，而后增长缓慢。加入 30%（体积分数）SiC_w 可使 σ_f 从纯 Al_2O_3 的 235MPa 提高到 634MPa。加入 20%（体积分数）2Y-ZrO_2 颗粒可

进一步提高 AS 材料的抗弯强度，但此时 SiC_w 的补强作用则远低于在 AS 材料中，而且在 SiC_w 含量为 20%（体积分数）时 AZS 材料的 σ_f 达最高值 784MPa，随后进一步提高晶须含量 σ_f 反而下降。AS 和 AZS 材料的断裂韧度均随 SiC_w 含量的增加而连续提高，并且 AZS 材料度 K_{IC}的提高幅度略大于 AS 材料。



(a) 与维氏硬度和弹性模量的关系　　(b) 与抗弯强度和断裂韧度的关系

图 4-5　AS 和 AZS 复合材料的力学性能与 SiC_w 含量的关系[48]

Fig. 4-5　The relationship between SiC_w constant and the propertices of AS, AZS[48]

在纳米 SiC 颗粒复合的 Al_2O_3/ZrO_2 陶瓷材料中，沿 Al_2O_3/ZrO_2 晶界的晶界断裂和由 SiC 颗粒所处的晶界线晶内引起的穿晶断裂同时存在。实际上，当 Al_2O_3 基体中复合两种粒子时，基体和粒子、粒子和粒子之间应力场变得更为复杂，但沿晶断裂和穿晶断裂的基本形式是不变的，这两者之间的比例关系以及对材料力学性能的影响，则需要更进一步的研究。另外在断口表面还可以观察到纳米 SiC 颗粒剥落的现象。由亚微米颗粒 Al_2O_3/ZrO_2 组成的样品中，由残余应力场的应力公式计算得到的晶界处的应力为张应力。这是因为样品由高温冷却的过程中，ZrO_2 晶粒收缩较快，而 Al_2O_3 基体收缩较慢，由于热膨胀系数的不匹配，使得晶界处热残余应力表现为张应力，裂纹扩展容易沿着晶界的方向扩展。

周玉等人认为 SiC_w 的加入对 t→m ZrO_2 相交具有双重作用。一方面是 SiC_w 的高弹性模量抑制了这种相变，另一方面是由于 SiC_w 与 ZrO_2 之间热膨胀系数的失配而造成的在 ZrO_2 中的拉应力促进了这种相变。这两种作用均随 SiC_w 含量的增加而加强。由于 Al_2O_3，陶瓷中的 ZrO_2 已处于高度受压状态，因此进一步加入 SiC_w 时，其抑制作用已不明显，而主要表现为促进作用，因而随 SiC_w 的加入，烧结后试样表面的 m-ZrO_2 含量先略有下降，然后明显增加。断口表面 m-ZrO_2 含量随 SiC_w 的增加而不断提高，是由于随 SiC_w 的增加，$Al_2O_3+SiC_w$ 基体（此时把 $Al_2O_3+SiC_w$ 当做基体，仅把 ZrO_2 当做增韧相）的断裂韧度 K_{IC} 不断提高，导致相变区宽度不断增大。另一方面则是随 SiC_w 的增加，在增大的热拉应力诱发下，有更多的亚稳 t-ZrO_2 可以在断裂过程中发生转变。加入 2Y-ZrO_2 颗粒对 SiC 的补强作用也产生影响。如果在冷却过程中 t-ZrO_2 不发生转变，则可在 ZrO_2/SiC_w 体系中引起更大的热应力，正是这种热应力导致 t-ZrO_2+SiC 材料室温下抗弯强度严重下降。但 t-ZrO_2 的加入也可使 Al_2O_3 基体中的热应力有所下降，这一点则有利于 SiC 的补强作用。如果此时发生转变，则由于相变体积膨胀效应引起的应力与热应力在 ZrO_2 中符号相反，因此可抵消 ZrO_2 中部分热应力，有利于 SiC_w 补强作用。但这种体积膨胀效应往往在 Al_2O_3、ZrO_2 中导致微裂纹，使材料的抗弯强度降低，却对断裂韧度有贡献。界面结合强度的提高对 SiC_w 的补强增韧作用的影响比较复杂，只有加入大量 t-ZrO_2+少量 m-ZrO_2 的双相组织，复合效果才比较理想[48]。

洪金生等人用放电等离子烧结方法成功地制备了性能良好的碳化硅/氧化锆/氧化铝复合材料。由于 SiC 的热膨胀系数与 Al_2O_3 的热膨胀系数的显著差别，在 Al_2O_3 晶粒内的 SiC 颗粒周围产生局部张应力，从而使晶内型的 5%（质量分数）SiC/15%（质量分数）ZrO_2(3Y)/Al_2O_3 纳米复相陶瓷的主要断裂模式是穿晶断裂[47]。

尹龙卫等人通过 ZrO_2 相变和 SiC 复合补强增韧，同时利用 TiN 的弥散，热压烧结制得 Al_2O_3/TiN/ZrO_2/SiC 陶瓷复合材料，

获得良好的强韧匹配。由于 SiC_w 和基体各组分的热胀系数与弹性模量不匹配，在材料内部引起应力，从而引发微裂纹。裂纹在基体中扩展遇到 TiN 粒子时发生弯曲与偏转，当裂纹遇到晶须时，其尖端应力场不至于将 SiC_w 拆断，裂纹的进一步扩展被晶须所阻止，此时晶须起到了钉扎作用。裂纹扩展的另一种情形是，当裂纹扩展至 SiC_w 与基体的界面时引起界面的解离。上述这些现象均使裂纹尖端应力分散，即所谓裂纹尖端钝化，吸收能量，阻止裂纹扩展，从而提高 σ_f 和 K_{IC}[49]。

氧化锆存在三种稳定的品型：单斜相（m）、立方相（c）和四方相（t）。纯氧化锆的单斜相直到 1170℃都稳定，超过这一温度转变为四方相，然后在 2370℃转变为立方相，直至 2680℃发生熔化，2718℃时成为液体。由单斜相变为四方相有滞后现象。冷却时，在冷至大约 1070℃的温度下发生由四方相到单斜相的相变，属于马氏体相变，相变过程中产生大约 3%～4%的体积膨胀。这一体积变化足以引起晶粒开裂，因此很难制成大块的纯氧化锆材料。但是，可以利用这一相变来改善氧化锆陶瓷的强度和韧性[1]。为解决氧化锆陶瓷的稳定性和改善高温强度，各国学者提出了多种解决方法，其中复合化是较为有效的途径之一。它是在氧化锆基体中加入第二相物质，通过不同机理提高材料的断裂表面能，使材料性能（特别是断裂韧性和高温性能）得到改善。现在人们正致力于利用原位化学反应在基体中形成所需形状的粒子。通过原位化学反应在 TZP 基体内生成第二相片晶，可使材料强度和韧性都得到提高[17]。

4.5 氧化锆/氮化硅陶瓷复合材料

作为具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化、抗热震等一系列优异性能的氮化硅陶瓷，还需要进一步补强、增韧，以提高其使用可靠性[10]。为此，许多学者研究了既简便又有效的 ZrO_2 相变增韧来补强韧化 Si_3N_4 陶瓷，并取得了一定的进展[2,3]，同时也发现，要获得好的增韧效果很困难。其主要原因是：①Si_3N_4 基质中 ZrO_2

保留四方相的临界尺寸很小（0.1μm）；②ZrO_2 在制备过程中易失稳而形成 ZrN 或者 ZrON，这使应力诱导相变增韧变得十分困难，增韧效果不够理想[15]。

现在对 ZrO_2 韧化的影响因素及促烧因素进行分析讨论。

Gauckler 等试验研究发现 ZrO_2/ Si_3N_4 系统在烧结过程中很容易生成 ZrN，而 ZrN 对二氧化锆韧化氮化硅陶瓷存在较大的危害，只有当温度升高到 1600℃时，才有少量 ZrN 生成，要制得性能较优的 ZrO_2/ Si_3N_4 陶瓷，必须严格控制 ZrN 的生成[15]。

张建民等人选用添加少量 Y_2O_3、Al_2O_3、MgO 的 ZrO_2/Si_3N_4 陶瓷材料为研究对象，当烧结致密的 ZrO_2/ Si_3N_4 陶瓷复合材料表面有一层金黄色的 ZrN 时，材料的抗氧化性极差，当表面没有或者有极少量的 ZrN 时，抗氧化性好，当表面形成一层 Si_2N_2O 时，抗氧化性很好。当表面生成 ZrN 时，不可避免地形成许多空洞，这对抗氧化是非常不利的；当没有 ZrN 生成时，表面基本上均匀而致密，研究还表明，ZrN 在 500℃以上开始氧化，而在 800℃以上氧化极为严重，而 Si_2N_2O 的抗氧化温度可达 1200℃以上。

蒋国新等人在同样的烧结工艺条件下，当配方中的 ZrO_2 是以 t-ZrO_2［含 3.0%（摩尔分数）Y_2O_3］的形式加入时，出现 ZrN 相的含量明显减少，可见当 Y_2O_3 提前固溶于 ZrO_2 中时，能有效阻碍与 Si_3N_4 反应生成 ZrN。在原配方中引入少量 MgO 时，ZrN 的生成量增多，且有极少量 $MgAl_2O_4$ 相存在，即在配方中有 MgO 存在时，将会促使 ZrN 的生成，影响增韧效果。

所以，以 MgO 为烧结助剂时，可加快 ZrN 的生成，当采用 Si_3N_4、BN 和 SiO_2 为主体粉料时，能有效抑制 ZrN 的生成[17]，并且 N_2 的压力有利于抑制 ZrN 的生成，以稳定的 t-ZrO_2 加入 Si_3N_4 基体中，对抑制 ZrN 的生成有一定作用[15]。

当 ZrO_2 的粒径 D 大于相变温度的临界粒径 D_H 时，ZrO_2 颗粒在高温已经发生相变，而且相变是突发性的，裂纹尺寸较大，这些裂纹可导致主裂纹分岔，对陶瓷基体韧化贡献不大；当 ZrO_2 的粒径介于 D_H 和 D_R（D_R 为室温临界粒径）之间时，室温会有诱发微

裂纹存在，这时陶瓷的韧性会有明显提高，但强度由于微裂纹的存在而下降；当 ZrO_2 粒子进一步减小到 D 小于 D_R 时，在常温陶瓷基体中不存在相变诱发微裂纹，而是贮存着相变弹性压应变能，这时当基体受到外力作用时，克服了弹性压应变能对主裂纹扩展所起的势垒作用，t-ZrO_2 才转化为 m -ZrO_2，诱发出极细小的裂纹，材料的韧性可得到大幅度提高，强度也同时得到提高。当 ZrO_2 粒度过细时，不可避免地会产生粉体团聚，同时 ZrO_2 粒度细微，固相烧结时二次重结晶也不容忽视。ZrO_2 粒度对 ZrN 生成也有直接影响。研究表明，ZrO_2 粒度越细，越容易导致 ZrN 生成。基于上述因素，张艳丽等人采用热压法，25MPa 下热压 15～60min，在不同烧结温度和保温时间条件下制备了 ZrO_2/ Si_3N_4 陶瓷，1750℃时相对密度达到 98.68%，而在 1750℃，保温 45min 时试样密度已超过 98%，但由于 Si_3N_4 陶瓷在热压烧结中 α-Si_3N_4—β-Si_3N_4 的转变速度略滞后于致密化进程。若延长至 1h，此时材料中的 α-Si_3N_4 已全部转变为 β-Si_3N_4，且达到理想的致密度。长柱状 β-Si_3N_4 相互交叉，形成网络结构，在材料断裂过程中有明显的 β-Si_3N_4 柱状晶的拔出或折断，消耗了更多的能量，因此材料的强韧性较高。

4.6 氧化锆/碳化钛陶瓷复合材料

TiC 由于密度小、弹性模量大，而且具有较好的抗氧化性能，是一种良好的增强剂。制备 TZP/TiC_p 材料的传统方法是用 TZP 粉料与 TiC 粉料机械混合，成型后烧结[5]。这种方法制备的陶瓷材料中，由于机械混很难使 TiC 粉料在 TZP 陶瓷基体中分散均匀，不能充分发挥 TiC 颗粒的弥散补强作用，而且常常由于 TiC 颗粒的聚集在基体中产生裂纹，降低材料的力学性能。因此刘继福等人采用共沉淀法制备了 $TiO_2/ZrO_2/Y_2O_3$ 超细粉末，通过热力学分析，选择一定的碳化条件进行原位选择性碳化反应，使粉料中的 TiO_2 碳化成为 TiC，保持 ZrO_2 以四方相存在，从而制得一种 TiC 均匀分散的四方氧化锆粉料。以氧氯化锆（化学纯）、硝酸钇（分析纯）、硫酸钛（化学纯）、氨水（分析纯）以及去离子水和无水

乙醇为原料，经共沉淀制得 $TiO_2/ZrO_2/Y_2O_3$ 系统水合物胶体，沉淀过程中保持 pH 值为 9。沉淀物经 5 次水洗、3 次醇洗后干燥，干燥温度为 80℃，然后在 800℃煅烧 1h，得到 $TiO_2/ZrO_2/Y_2O_3$ 超细粉末，然后在无水乙醇中与适量的蔗糖混合，混合物经快速干燥后压块，蔗糖的加入量按其热解后产生的碳量计，为 TiO_2 碳化所需碳量的 1.5 倍。在氩气气氛下，在 1350℃，1450℃，1550℃和 1650℃对压块进行碳化处理，碳化时间为 2h，得到粉料，然后分别对碳化前后的粉料进行 XRD 分析。

碳化后粉料的 XRD 分析表明在 1350℃碳化的粉料基本由 t-ZrO_2 组成，只含有极少量的 TiC。随着温度的升高，TiC 含量增大，1450℃碳化的粉料由 t-ZrO_2 和 TiC 两相组成，说明在碳化过程中，蔗糖分解后形成的高活性的碳选择性地与 t-ZrO_2 固溶体中的 Ti^{4+} 反应，形成 TiC，而氧化锆则由于颗粒尺寸较小，并且在稳定剂 Y_2O_3 的作用下，仍以 t-ZrO_2 的形式存在。按热力学计算，ZrC 在 1628℃以上才能形成，但是在 1550℃碳化的粉料中已经形成了少量 ZrC，其形成机理尚不清楚，可能是由于已经形成的 TiC 对 ZrO_2 的碳化具有一定的催化作用。在 1650℃，碳化的粉料则已全部变成碳化钛和碳化锆。

采用共沉淀法制备了 $TiO_2/ZrO_2/Y_2O_3$ 系统的固溶体粉料，Ti^{4+} 离子均匀固溶在 ZrO_2 中。在原位选择性碳化过程中，Ti^{4+} 离子从 t-ZrO_2 中脱溶与碳反应形成 TiC，从而可以形成 TiC 均匀分散 t-ZrO_2 粉料，避免了采用传统的机械混合法产生的 TiC 粉料的团聚现象，而且由于 TiC 是在 t-ZrO_2 固溶体内部经过脱溶而形成的，所以 TiC 颗粒非常细小，在经成型烧成后 TiC 晶粒也难以长大，可以充分发挥其颗粒弥散强化的作用，并确定了优化的原位选择性碳化温度为 1450℃，2h。

4.7 氧化锆/二硅化钼陶瓷复合材料

$MoSi_2$ 具有较高的熔点（2030℃）、较低的密度（6.24g·cm^{-3}）、良好的高温抗氧化能力和很高的高温强度等特性，使得人

们对它作为颇有潜力的高温结构材料产生了极大的兴趣[1,24]。氧化锆增韧二硅化钼（$MoSi_2$-Toughned ZrO_2，简称 ZTM）复合材料是一种新型高温结构材料[1]。所用纯 $MoSi_2$ 粉末（$-38\mu m$）通过高温自蔓延合成制备，ZrO_2 粉末（$-25\mu m$）通过化学共沉淀法制成，将两种原料按一定比例湿磨（$t>48h$），干燥后放入石墨模具并充氩气，在 1700℃，30MPa 热压 30min 制成 36mm×24mm×6mm 的 10%（体积分数）$MoSi_2+ZrO_2$ 热压坯料[20]。

普通机械混合法制备的 ZTM 复合材料，由于 ZrO_2 颗粒的不均匀分布限制了应力诱发四方（t）ZrO_2 马氏体相变增韧机制的充分发挥，致使其增韧效果有限[1,2]。机械合金化（MA）工艺是一种理想的弥散强化合金及其复合材料的制备技术[3]，它不仅可在室温下合成高熔点基体相，减少合金粉末的氧化污染和制造成本，而且还可以使增强相达到最佳分散和最佳粒度[19]。α-$MoSi_2$ 和 β-$MoSi_2$ 晶相出现，说明大量纳米 ZrO_2 粒子的存在强烈地抑制了 $MoSi_2$ 晶相的形成。当研磨到 50h 后，随着 Si 峰的消失，开始有 β-$MoSi_2$ 晶峰出现。到 115h 后，似乎两者没有太大的差别。这种现象说明，ZrO_2 粒子的存在减少了 Mo、Si 元素的加入，有利于 Mo、Si 元素粉末混合物的非晶化。含有弥散第二相质点的非晶母体，在随后结晶化的过程中，由于第二相弥散质点可以起到结晶核心的作用，可以控制其晶粒尺寸达到理想的水平。鉴于此，ZrO_2 粒子促进 Mo、Si 元素粉末非晶化对于制备细晶组织的复合材料是有益的。ZrO_2 熔点（2715℃）较高，使得在高温热压烧结过程中，ZrO_2 颗粒不会与 $MoSi_2$ 颗粒同步长大，而聚集长大的 ZrO_2 相在晶界的间层作用，阻滞 $MoSi_2$ 相的再结晶长大，导致基体晶粒细化，使强度和韧性得到改善。另外，弥散分布于基体的 ZrO_2 相使位错穿越更加困难，基体得到强化。ZrO_2+MoSi_2 复合材料由于 ZrO_2 颗粒的加入，一定程度影响了 $MoSi_2$ 的某些本征特性，有可能使单晶 $MoSi_2$ 的低指数解理面发生一些变化，同时 ZrO_2 晶界偏聚及显微气孔的增加，破坏了晶界的连续性，致使沿晶断裂的分量有所增加，裂纹变得更加曲折，进而消耗裂纹扩展能并使断裂韧度

得以提高。另外，ZrO_2 在 1200℃左右晶型会发生变化，热压烧结完成后，冷却时，四方 ZrO_2 转变为单斜 ZrO_2，体积膨胀而导致产生微裂纹，分散了主裂纹尖端能量，提高了断裂能。同时，弥散分布的气孔将在裂纹扩展的过程中起着松弛应力的作用，也能使韧性有所提高[20,21]。

马勤[22]等人用不同的压痕方程计算了 ZrO_2 增韧 $MoSi_2$ 复合材料的室温断裂韧性 K_{IC} 值，同时研究了压痕载荷对 K_{IC} 值的影响。试验表明，试验材料在试验条件下的断裂韧性不遵从半月状裂纹系统方程，而是遵从巴氏裂纹系统方程。其室温压痕断裂韧性保持与压痕载荷的独立性，即当压痕载荷选用正常时，试验材料的 K_{IC} 值不随压痕载荷变化。

4.8 氧化锆增韧补强羟基磷灰石生物陶瓷复合材料

氧化锆相变增韧的机理（包括裂纹偏转、弯曲增韧、表面强韧化等）已成为提高陶瓷材料韧性的主要途径。如部分稳定氧化锆(PSZ)[6,7]、四方氧化锆多晶（TZP)[6,9]、氧化锆增韧氧化铝(ZPA)[8,10]、氧化锆增韧莫来石（ZTM)[16,17]等多种氧化锆陶瓷及复相陶瓷材料的研究均有较大的突破。近些年来，利用氧化锆增韧补强羟基磷灰石（简称 HAP）生物活性复合材料的研究也有了一定的进展[17,18]。随着临床患者对修复体美观性能要求的不断提高，陶瓷修复材料已成为口腔修复材料研究的热门课题。玻璃陶瓷又名微晶玻璃，是通过玻璃热处理过程中进行控制晶化而制得的一种含有大量微晶体的多固体材料，同时具有玻璃和陶瓷的性能和优点，但其断裂韧性与陶瓷相似，而且断裂往往是突发性的，从而限制了其在口腔修复学领域的应用。而氧化锆又具有很高的强度和韧性，有关作者研究利用氧化锆的增韧增强作用，开发出一种熔点低、能够应用于口腔临床的氧化锆玻璃陶瓷复合材料。

一般来说，随 ZrO_2 含量的增加，HAP 复合材料的强度韧性会有明显的提高，例如含 60 %以上 ZrO_2 时，材料的抗弯强度可达 600MPa 以上，断裂韧性 K_{IC} 可达 4MPa · $m^{1/2}$ 以上[15]。这个指标

与纯的 HAP 材料相比的确是非常诱人的。但材料的 ZrO_2 含量达到这一高度时，其生物活性也会大大降低。这是因为，一方面 HAP 含量的大幅度减小，势必降低材料的生物活性；另一方面随 ZrO_2 含量的增加，材料的烧结温度相应提高，引起 HAP 结构中羟基的分解，造成生物活性降低。因此，氧化锆增韧羟基磷灰石材料的研究，应根据临床的使用部位和使用要求，全面考虑材料的力学性能和生物活性两方面的要求，根据使用要求确定加入氧化锆的种类及加入量，同时采取必要的工艺措施，降低复合材料的烧结温度。

何帅等人通过在基础玻璃中加入不同含量的 3Y TZP，探讨 YZTP 的加入对玻璃陶瓷的烧结温度及在玻璃复合材料的作用。YTZP 的加入量（质量分数）分别为 15%、35%和 55%。其中，YTZP 含量为 15（质量分数）%的复合材料在 1120℃时软化变形，在 1090℃时样品烧结情况最好，作 XRD 分析。氧化锆在玻璃陶瓷的热处理过程中，往往先析出，而且一般以四方相形式存在，氧化锆玻璃陶瓷中的晶型和热处理的制度有关，当晶化时间延长或晶化温度升高时，氧化锆往往发生四方相到单斜相的转变，结果氧化锆以单斜相存在。当热处理温度进一步升高或时间持续延长时，氧化锆还可以以硅酸铁的形式存在。在用烧结法制备包含 Y-TZP 的玻璃陶瓷复合材料时，如果烧结温度提高到 1100℃及 1200℃时，t-ZrO_2 和 SiO_2 之间发生化学反应，复合材料中的 t-ZrO_2 含量大幅度降低，最终只发现了少量 m-ZrO_2。所以为了保证有足够的氧化锆增韧、增强作用，复合材料的烧结温度不宜超过 1200℃[3]，而且过高的烧结温度也会对临床操作带来很大的不便。

4.9 氧化锆增韧莫来石陶瓷复合材料

氧化锆基陶瓷材料（如 Y-TZP、Mg-PSZ 等）常温力学性能较好，但随湿度升高而显著衰减。莫来石由于它的特殊结构使其在高温下具有比室温高的强度和很好的断裂韧性，并且具有很好的化学稳定性和抗热震性，是一种优良的高温结构陶瓷材料。由于它的热

导率较低，可用于绝热发动机的某些部件。因此莫来石陶瓷受到国内外陶瓷工作者极大重视。但是莫来石强度韧性相对较低的问题亟待解决。近年来，国内外不少学者研究用 ZrO_2 增韧增强莫来石。基于上述情况，本文研究了添加 ZrO_2 来增韧增强莫来石，得到了ZTM（氧化锆增韧莫来石）陶瓷的强度、韧性（K_{IC}）、热导率、热膨胀系数随氧化锆含量及温度的变化趋势，详细了解 ZTM 的性能，为开发其在陶瓷发动机部件、耐高温耐腐蚀机械部件、高级耐火材料等方面的应用打下一定的基础。

多年来，陶瓷工作者就反应烧结制备氧化锆增韧莫来石陶瓷展开了许多研究[1~4]，但大多集中于材料力学性能的报道，对于反应烧结过程，特别是反应烧结初期物相变化的探讨还欠缺。此外，这些研究基本上以化学计量配比莫来石的 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 系统为研究对象，对于制备富铝含量莫来石基复合材料的 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 系统则较少涉及，另外，对于反应烧结 $Al_2O_3/ZrSiO_4$ 系统，获得致密氧化锆增韧莫来石陶瓷比较困难。

莫来石/氧化锆（ZTM）复相陶瓷材料的制备方法主要有原位反应烧结法、共沉淀混合法[5]、溶胶-凝胶法、液相包裹法[5,6]、玻璃粉末法[1,2,6]等，其中原位反应烧结法以其工艺简单、生产成本低、制备的材料性能好而备受关注。原位反应烧结过程对于制备高性能的 ZTM 复相陶瓷材料至关重要，它包括反应和烧结两个过程。对其认识主要有两种不同的观点：一是先烧结后反应[1]；二是反应和烧结同时进行[9,22]。

沉淀包裹法所制得的莫来石陶瓷的性能也比较好，比较稳定，随 ZrO_2 含量的增加抗折强度也增加，当增加到一定值时，抗折强度反而下降，其 ZrO_2 的加入量为 15%～30%（质量分数）之间。从 SEM 固中看出，莫来石和 ZrO_2 的晶体也较细，分布较均匀，有莫来石晶须生成，但存在一些粗晶。由沉淀包裹法制得 ZrO_2 较细，而且在溶液情况下，分散性好，有利于对莫来石陶瓷的增强，但莫来石要细磨，防止粗晶出现。

混合法的烧结温度较高，烧结温度在 1650～1750℃，致密度

较差，吸水率较高。从 SEM 图中看出，莫来石和 ZrO_2 的晶粒较粗，ZrO_2 分布不均匀。

20 世纪 80 年代初期，Claussen 和 Jahn[6] 利用 $ZrSiO_4$ 与 Al_2O_3 的固相反应成功制备出完全致密的莫来石/ZrO_2 复合材料。

Pena 等人[20]和 Wohlfromm[21]对此做了较早的尝试，他们将 $ZrSiO_4$ 与 Al_2O_3 的反应烧结技术应用于 Al_2TiO_5 基陶瓷中，利用 $ZrSiO_4$ 与 Al_2O_3 反应烧结，可实现 ZrO_2 均匀分散于 Al_2TiO_5 晶粒三交点处，以避免 ZrO_2 被包裹于 Al_2TiO_5 晶粒内，制备出了 Al_2TiO_5-莫来石-ZrO_2 复合材料，与 Al_2TiO_5 相比，不仅大大提高了材料的强度，而且没有造成其优良热性能的恶化，从而使从 Al_2TiO_5 陶瓷的高温性能有了进一步的改观。

赵世柯等人认为，在莫来石形成之前，非晶态物质的形成及其黏滞性流动是主要的致密化机制，试样的收缩率主要是在莫来石形成之前完成的。1450～1600℃温度范围内主要是反应过程，试样不但没有收缩，反而表现出一定程度的膨胀，1600℃时反应基本完成，温度继续升高，不含晶种试样收缩很小，而含晶种试样仍有显著的收缩。

锆英石分解形成非晶态 SiO_2 溶解 Al_2O_3 形成铝硅酸盐液相，当液相中 Al_2O_3 的浓度达到某一值，液相结构中莫来石达到饱和，莫来石开始成核和生长。对于不含莫来石晶种的试样，成核之前液相的莫来石过饱和度较大，一旦形成临界状态的晶核，晶核将以较快的速度生长，这样就容易捕获尚未排除的气孔，形成封闭气孔，使试样难以达到致密。但是，试样中添加少许莫来石晶种，成核势垒较小，先形成的非晶态中的 Al^{3+} 和 Si^{4+} 可以在较低的温度下扩散到莫来石晶种颗粒表面上成核和生长。晶种的添加通常使单位体积内的晶核数增加[10]，由于生长速率仍然受 Al_2O_3 的溶解速率控制，单个晶核生长速率较慢。这种情形有利于气孔沿晶界分布，沿晶界分布的气孔在之后的烧结过程中容易排出。

ZrO_2 的加入不仅可以促进材料的致密化过程，还可以有效地抑制莫来石晶粒的生长，尤其是阻止晶粒异常长大。随着 ZrO_2 含

量增加到30%（体积分数）时，莫来石晶粒更加细化，进一步提高 ZrO_2 含量至40%（体积分数），莫来石晶粒大小无明显变化。

材料的力学性能随着 ZrO_2 含量的增加也经历了先上升而后下降的过程[44]。

当温度低于1420℃时，致密化为主要过程，但是，由于这一阶段的温度较低，并没有达到 $ZrSiO_4$ 和 Al_2O_3 混合粉末制得的试样的烧结温度，所以相对密度较低，虽然1350℃时化学反应已经开始，但这时反应程度较低，另外，由于这一阶段化学反应产生了较多的非晶相，也有利于致密化，故试样的收缩急剧上升，相对密度也随之直线上升。高于1420℃，线收缩开始下降，化学反应上升为主要过程，但由于温度较高，且保温时间较长，相对密度仍呈增大的趋势。在1520℃左右，由于反应趋向于完成，这时的致密化过程的体积收缩大于反应所引起的体积膨胀，线收缩再继续增加，故又变成了以致密化为主的过程。同时还应注意到，在1420～1500℃这一温度范围内，由于化学反应剧烈进行，非晶相含量减少，并且产生很大的体积膨胀，故对致密化产生不利影响。在实际的原位反应烧结过程中，这一阶段的升温应越慢越好，或者采用阶段性保温，以使致密化和化学反应同时进行[22]。

参 考 文 献

1 Sun Weiying, et al. J. Am. Ceram. Soc, 1991, 74 (10): 2547～2250

2 Sun W Y, Wu F Y, Yan D S. Mater. Lett, 1987, 5 (1～2): 11

3 姜涛，薛向欣，杨建．复相 sialon 陶瓷材料的研究进展．材料导报，2001，15 (9)：30～32

4 郭景坤．硅酸盐通报，1995，14 (4)：18

5 冯志峰，徐政，张培志．陶瓷工程．1998，32 (5)：37～41

6 王零森．碳化硅纤维强化 7740 硼硅玻璃和 LAS 玻璃陶瓷复合材料显微结构和热暴露后界面特征．硅酸盐学报，1989，17 (5)：394～400

7 郭景坤．陶瓷材料的强化与增韧新途径的探索．无机材料学报，1998，13 (1)：23～26

8 徐跃萍，郭景坤等．硅酸盐学报，1991，19 (3)：269～273

9 仇海波，高濂，冯楚德等．无机材料学报，1994，9 (3)：365～370

10 施而畏，夏长泰，王步国等．无机材料学报，1996，11 (2)：193～206

11 施而畏，奉怀顺等．人工晶体学报，1993，22：79～86
12 刘志恩，薛志云．溶胶凝胶法制备超细莫来石粉末．上海建材学院学报，1992，5 (3)：151～158
13 葛启录，雷廷权．Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷复合材料研究进展．金属科学与工艺，1992，11 (1)：85～99
14 Kommarnem S，Roy R，Li ce H. Mat. Res. Bull. 1992，27 (12)：1393～1405
15 Orth D A. Ibid，1：75
16 Park D G，James M. Burlitch，Chem. Mater，1992，4 (3)：500～502
17 Komeya K and Inone H. J. Mat. Sci，1975，10 (7)：1248
18 Lea I. G and Cutler I. B. In Nitrogen Ceramics Ediced by P. Poper. Noo-rdltoff，Leyden. The Netherlands，1977. 175
19 Zubair A. Munir 著．通过自蔓延燃烧法合成高温材料．傅正义，李杰仁译．国外建材科技，1990，99～108
20 Zhao S Z，Zhang Z S，et al. Silia Acta (Chinese)，1988，16：189～192
21 Lee H J，Eguch K，Yoshida T，et al. J. Am. Ceram. Soc，1992，75 (12)：3293～3362
22 郑秀华，钟家湘，刘沙涛等．材料研究学报，1996，10 (3)：307～309
23 郭景坤，徐跃萍．硅酸盐学报，1992，20 (3)：286～291
24 田明源，施而畏，仲维卓等．纳米陶瓷与纳米粉末．无机材料学报，1998，13 (2)：129～137
25 匡杲，冯琦，李道火．全国第二届纳米固体学术讨论会论文集，1991. 3
26 郑治沙．中国科学院上海硅酸盐研究所博士后研究报告，1995
27 欧阳世翕．先进陶瓷材料的研究进展与思考．现代技术陶瓷，1998 (增)，1～3
28 周洋，杜林虎，赵家培．叠层结构陶瓷基复合材料及其薄壁异型零件的 GC＋HMP 制备技术．现代技术陶瓷，1998 (增)，354～355
29 张立同．航空发动机用长寿命高温陶瓷基复合材料的研究与应用．现代技术陶瓷，1998 (增)，5
30 杨辉，张大海，葛曼珍，彭红．Al_2O_3/SiC_P 复合陶瓷力学性能研究．现代技术陶瓷，1998 (增)，427
31 周龙捷，黄勇，谢志鹏等．碳化硅的凝胶注模成型．现代技术陶瓷，1998 (增)，864
32 张灿英，戚平，李镇江等．α-Al_2O_3 及 Al_2O_3 纤维基复相陶瓷凝胶注模成型工艺的研究——悬浮体的制备及流变特性．现代技术陶瓷，1998 (增)，874
33 胡建恺，张谦琳．超声检测原理和方法．北京：中国科学技术大学出版社，1993. 246
34 袁振明，马羽宽，何泽云．声发射技术及其应用．北京．机械工业出版社，1985. 86
35 Draper S. L，Gaydosh D. J and Nathal M. V. Conmpatibility of Fe-40Al with various fibers. J. Mater. Res，1990，5 (9)：1976
36 Misra A. K. Identification of thermodynamically stable reinforcement materials for iorn aluminide matrices. Metall Trans，1990，21A (2)：44
37 吕孟凯．固态化学．济南：山东大学出版社，1996. 391

38 Boesch W and Slaney J. S. Preventing sigma phase embrittlement in nickel base superalloys. Met. Prog, 1964, 86 (1): 109
39 程开甲．论材料科学中的理论基础．第六届 EET 在材料科学中的应用学术研讨会议论文集，1994. 15
40 许并社．固体/固体结合与尖端材料研究的现状及动向．科技前沿尖端科学技术综述（第一分册）．东京：中国驻日本大使馆教育处编，1995，86～96
41 余瑞璜．固体与分子经验电子理论．科学通报，1978，23 (3)：217
42 程开甲，程漱玉．TFD 模型与余氏理论对材料设计的应用．自然科学进展，1993，3 (5)：418～431
43 尹衍升，施忠良，刘俊友．铁铝金属间化合物．上海：上海交通大学出版社，1996. 1～3
44 刘志林．合金价电子结构与成分设计．长春：吉林科技出版社，1990：10～23
45 张瑞林．固体与分子经验电子理论．长春：吉林科技出版社，1993. 69
46 郑伟涛．Cu-Ag、Cu-Au、Ag-Au 二元合金的价电子结构、相平衡的电子理论：[博士学位论文]．吉林：吉林大学．1990，48
47 潘金生，仝建民，田民波编．材料科学基础．北京：清华大学出版社，1999. 97，180，581，587
48 斯温 M. V 编．陶瓷的结构与性能．郭景坤等译．见：卡恩 R. W，哈森 P，克雷默 E. J. 材料科学与技术丛书．第 11 卷．北京：科学出版社，1998，8
49 张建民．Fe-Al 合金的电子理论研究：[博士学位论文]．长春：吉林大学，1993
50 杨洪才．Fe-Si 合金的价电子结构及磁性范性的微观机制．东北工学院学报，1981，(3)：67
51 李博．Ni-C 固溶体合金价电子结构分析-Co 在合金中作用的初步探讨．东北工学院学报，1986，(3)：67
52 张瑞林．对余氏理论中 Fe 的杂化双态建造的理解．第六届 EET 在材料科学中的应用学术研讨会议论文集，1994，21
53 范润华．Fe_3Al 金属间化合物材料的强韧化机制研究：[博士学位论文]．济南：山东工业大学，1998，8：89～92
54 牟军，鄢剑，郭绍义等．氧化锆增韧陶瓷的相变及相变增韧．材料科学与工程，1994，12 (3)：6～11
55 范润华，尹衍升，边秀房．Fe-Al 基复合材料化学相容性热力学分析．复合材料学报，1998，15 (1)：30～33
56 孙康宁，张景德，尹衍升．合金化对金属间化合物价电子结构的影响．科学通报，1997，42 (21)

第 5 章　铁铝金属间化合物氧化锆陶瓷复合材料

5.1　复合材料的化学相容性与理论设计

5.1.1　Fe-Al 金属间化合物的结构特点

Fe-Al 金属间化合物合金的研究始于 20 世纪 30 年代，几经热起，几度沉寂，在 70 年代末取得突破，到 80 年代，Fe-Al 合金作为一类结构材料面向应用得到广泛研究，到 90 年代研究人员进一步发现水汽是导致 Fe-Al 合金室温脆性的根本原因[69]，然后人们对 Fe-Al 合金的反常屈服行为[70]、室温脆性[71]、合金成分的理论设计[72]，微合金化对 Fe_3Al 性能的影响[73,74]，Fe_3Al 合金的制备工艺[75,76]等方面都进行了较全面的研究。比如由美国橡树岭国家实验室研究人员开发出的 Fe_3Al 合金不仅有良好的耐热、耐磨和耐腐蚀性能，其室温延伸率可达 12.8%[77]，采用快速凝固工艺制粉、热挤压固结的 Fe_3Al 合金，其室温延伸率高达 15%～20%，抗拉强度高达 960MPa[78]。因此材料学家认为，该材料预计将在航空、化工、核反应堆元件、熔炉高温装置、电磁元件等众多领域获得广泛应用[79]。在中国，从 20 世纪 80 年代末到 90 年代中期，国家科委和有关部门先后把 Fe-Al 金属间化合物的研究列入“863”计划和一系列研究基金计划，使 Fe-Al 金属间化合物的基础性研究有了长足进展。Fe_3Al 合金一般是指含铝量 25%～35%的 Fe-Al 合金。图 5-1 为 Fe-Al 合金的局部相图[80]，其相组成包括无序固溶体 a（或 A_2）相，B_2 结构的有序相（或 γ 相），DO_3 结构的 Fe_3Al 有序相，以及两相区 a+B_2 和 a+DO_3。以含铝量为 25%～28%（原子分数）Fe_3Al 为例，高温时为无序 a 相，在 750～950℃发生有序转

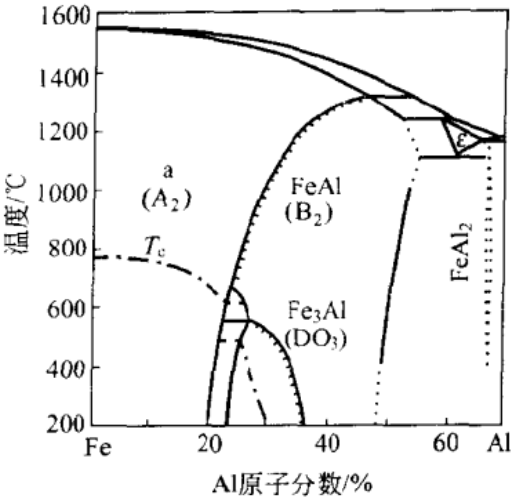


图 5-1 Fe-Al 合金相图[80]

Fig. 5-1 The phase diagram of Fe-Al alloy[80]

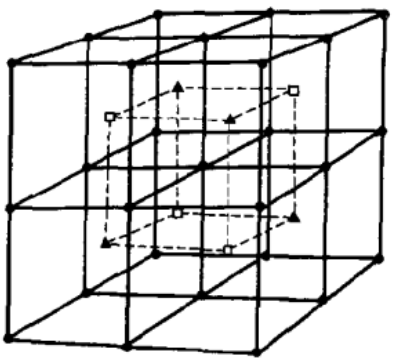


图 5-2 化学计量成分的 B_2 和 DO_3 有序结构晶胞[81]

Fig. 5-2 Unit crystal cell of B_2 and DO_3 ordered stoichiometric[81]

变为 B_2 相，在 550℃左右再次发生有序化转变为 DO_3 相。B_2 超结构是由体心立方的 A_2 结构派生而来，化学式为 FeAl，Fe 与 Al 原子分别位于体心和顶角位置，构成 Fe-Al 近邻关系而呈有序排列，把 A_2 型与 B_2 型单胞沿〈100〉、〈010〉、〈001〉方向两两堆放在一起，就构成有序度更高的 DO_3 结构，DO_3 超结构相和同一成分的 B_2 有序相中的原子占位见图 5-2[81]。

Fe_3Al 的每个晶胞有 4 个 A_2 型的小晶胞（相当于纯 Fe 的单胞）和 4 个 B_2 型的小单胞（相当于 Fe-Al 超结构的单胞）交替堆垛而成。

5.1.2 Fe-Al 金属间化合物用做陶瓷材料增韧相的可能性

结构式为 $Fe^{I}Fe^{II}_2Al$ 的 Fe_3Al 超结构中存在沿〈111〉晶向的 Fe^{II}-Al、Fe^{I}-Fe^{II} NN（最近邻）键和沿〈100〉晶向的 Fe^{I}-Al、Fe^{II}-Fe^{I} SNN（次近邻）键，这四种键构成 Fe_3Al 金属间化合物的主要键络，其中 Fe-Fe 为金属键，Fe-Al 为共价键，致使这种结构中的原子结合表现出金属键和共价键共存的特性。因此，Fe_3Al 具有金属和陶瓷的双重特性，其性能介于两者之间。ZrO_2(3Y)，

Fe_3Al 的物理性能列于表 5-1。利用 Fe_3Al 的这一特性，将其与陶瓷材料复合，可发挥其各自的优势，弥补不足。到目前为止，两者

表 5-1　ZrO_2(3Y)、Fe_3Al 的物理性能

Tab. 5-1　Physics properties of ZrO_2(3Y) and Fe_3Al

性　能	ZrO_2(3Y)	参考文献	Fe_3Al	参考文献
密度/g·cm^{-3}	5.65 (m),6.10 (t)	[18]	6.72	[81]
熔点/℃	2715	[18]	1540	[81]
杨氏模量/GPa	210	[18]	140(DO_3),259(B_2)	[81]
热膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	10.4	[18]	11.5	[81]
热导率/W·cm^{-1}·K^{-1}	3.2	[18]	11.9	[94]
硬度 HV/GPa	14.7	[18]	77(HRA)	[95]
断裂韧性/MPa·m$^{1/2}$	7~15	[18]	40	[95]
抗弯强度/MPa	1000～1200	[18]	1300	[95]

的复合材料多以利用陶瓷颗粒增强 Fe_3Al 基体的角度进行考虑。即 Fe-Al 金属间化合物为基体，陶瓷材料为增强相。该类复合材料多采用熔渗法及热压烧结法制备。采用的陶瓷增强相多为高强度高模量的颗粒材料，如 TiC[82~84]、TiB_2[85]、WC[86]等。用 Fe_3Al 作为陶瓷基体的增韧相则报道相对较少。分别用 Fe_3Al 及其与 Mo 的混合物增韧 Al_2O_3 取得了较好的效果[87~90]。作者认为，Fe_3Al 用做 Y-TZP 陶瓷基体的增韧相的可能性表现在以下几方面：

① Fe_3Al 在 BDTT 以下属于脆性材料，但其室温韧性和强度远高于一般的陶瓷材料，其在空气环境下的室温断裂韧性为 40MPa·m$^{1/2}$，抗弯强度为 1300MPa[91] [见图 5-3 (a)]，当 Fe_3Al 用做 Y-TZP的增韧相时，可发挥裂纹桥联作用达到增韧的目的。

② 具有较一般金属材料高得多的抗氧化和耐腐蚀性能，其抗氧化温度可达 1000℃[92]。

③ 由于 APB（反相畴）、SFE（层错）能及晶体弹性的各向异性，Fe_3Al 金属间化合物具有屈服强度反常温度现象，其强度和硬度随温度升高而提高，在 750℃达到峰值[93] [见图 5-3 (b)]，这可在一定程度上弥补 Y-TZP 随着温度升高，由于 t-ZrO_2 相稳定性增高导致相变增韧效应下降的缺陷。

④ Fe_3Al 的热膨胀系数为 $11.5\times10^{-6}K^{-1}$，与 ZrO_2 的热膨胀系数接近，热导率为 $11.9W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}$，高于 ZrO_2，有利于增韧相与基体的界面结合，同时对改善基体的抗热震性能有利。

⑤ Fe_3Al 的熔点为 1547℃，与基体 Y-TZP 材料的使用温度（室温至中温）较为匹配。

由此可见，Fe_3Al 较 ZrO_2 高的韧性、与之相近的热膨胀系数、较高的热导率及金属间化合物所特有的在一定温度范围内强度随温度升高的特性，可望在增韧的同时改善 ZrO_2 的抗热震性能及中温力学性能。同时，ZrO_2 可在一定程度上改善 Fe_3Al 的硬度和耐磨性，达到优势互补。

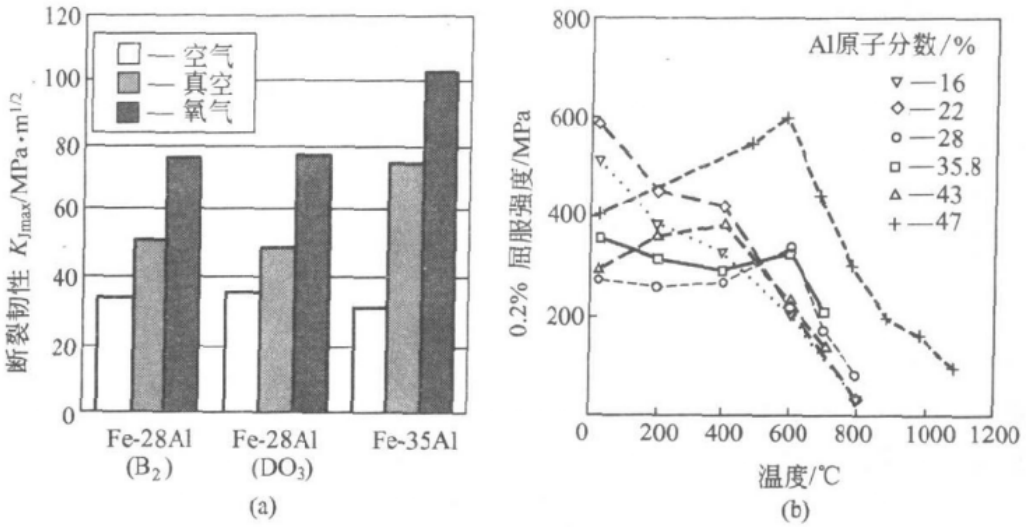


图 5-3 Fe_3Al 的力学性能

(a) 在不同环境下的断裂韧性[91]；(b) 0.2%屈服强度与温度的关系曲线[93]

Fig. 5-3 Mechanical properties of Fe_3Al

(a) Fracture toughness at different environment[91]; (b) The 0.2% yield strength as a function of temperature[93]

5.1.3 Fe-Al 金属间化合物的性能

5.1.3.1 物理性能

Fe-Al 合金的弹性模量较大、熔点较高、比强度较大，Fe-Al 合金在不同温度、不同成分有不同的杨氏模量[15]。Fe-Al 合金及几种金属间化合物的一些常见物理性能见表 5-2。

表 5-2　几种重要金属间化合物的物理性能[16]

Tab. 5-2　Physics properties of important intermetallics

结　构	合　金	杨氏模量/GPa	熔点/℃	有序临界温度/℃	密度/g·cm^{-3}
DO_3	Fe_3Al	140	1540	540	6.72
B_2	FeAl	259	1250～1400	1250～1400	5.56
L_{12}	Ni_3Al	178	1390	1390	7.50
B_2	NiAl	293	1640	1640	5.86
DO_3	Ti_3Al	110～145	1600	1100	4.2
L_{10}	TiAl	176	1460	1460	3.9

5.1.3.2　*磁性*

Fe-Al 顺磁体状态和铁磁体状态的最小自由能曲线非常接近。在一定压力下，它从铁磁性变为顺磁性状态，铁原子的自旋磁矩很快由 0.55 变为 0。含有第二相夹杂的 Fe-Al-Ti 具有自发磁化现象。加 Cr 的 Fe-Al 一直保持 B_2 结构，在 $Fe\text{-}Al_{0.65}Cr_{0.35}$ 中发现了铁磁性。Ti、V 都使 Fe-Al 增加 L_{21} 型有序化倾向。加入 Co、Mn 后磁化率提高，其含量高于一定值时，Fe-Al 发生明显的自磁化。

5.1.3.3　*抗腐蚀性能*

有些学者对 Fe-Al 的抗氧化性和抗腐蚀性能进行了研究[26]，所用样品有 Fe-40Al、Fe-40Al-1B 和 Fe-36Al-4Si，氧化实验是在 1000℃的条件下进行了 100h。它们的氧化速率分别为 1.26mg·cm^{-2}·h^{-1}、1.16mg·cm^{-2}·h^{-1}和 1.15mg·cm^{-2}·h^{-1}，约为 1Cr18Ni9Ti 氧化速率的 1/3。合金优良的抗氧化性能是由于产生了致密的 Al_2O_3 保护膜。此外它还具有良好的耐腐蚀性能，这是由于在遭受腐蚀时它形成了 Al_2O_3 钝化膜。在相同条件下，Fe-Al 合金的抗氧化能力远远优于不锈钢。当 Fe-Al 含 B、Si 时，合金的抗硫腐蚀性也非常好。

5.1.3.4　*脆性*

虽然金属间化合物优点很多，但如何克服其脆性一直是一个棘手的问题。一般认为[26,28]，金属间化合物的脆性与其结合键的性质、晶体结构、缺陷敏感度、有序度以及环境影响有关。铝含量大于 40%（原子分数）的 Fe-Al 合金室温下为沿晶断裂。一种观点

认为是有序合金滑移困难而导致高的内部应力集中；另一种观点则认为有杂质在晶界偏聚。在晶界处多数人认为是由于有序能高以及构成合金组元的原子尺寸、化合价不同，在晶界附近造成不均匀电荷分布，导致晶界结合力降低。合金不但晶界弱，晶内键合也差，造成低的解理强度。许多学者的研究证明，除材料本身的因素外，环境也严重影响金属间化合物的塑性，特别是氢的存在将使金属间化合物的塑性大大降低。C. T. Liu 等人认为水蒸气是 Fe-Al 合金脆性的主要原因，它的影响与钝铝和铝合金一样，发生如下反应：

$$2Al+3H_2O \longrightarrow Al_2O_3+6H^+ +6e^-$$

在裂纹尖端，铝与水蒸气反应生成高活性的原子氢，进入合金，降低材料的性能。Fe-Al 合金在空气中为穿晶断裂，而在氧气中为晶界分离破坏，这说明解理面比晶界更易受到环境的影响。氧环境一般多导致合金脆化，对 Fe-Al 合金却有有益的作用。郭建亭等人的实验证明，低铝含量（35%、36.5%Al）的 Fe-Al 合金有严重的环境脆性，而高铝含量（40%、43%）的 Fe-Al 合金由于晶界本质弱，在各种实验条件下都表现为极低塑性和脆断。

5.1.3.5 蠕变疲劳性能

关于 Fe-Al 合金蠕变疲劳性能的报道还不是很多，Rudy 等人研究认为[26]，合金蠕变第二阶段蠕变速度 E 符合下面的公式

$$E=\frac{ADbG^{1-n}\sigma^n}{KT}$$

式中，D 为扩散系数；b 为柏氏矢量；G 为剪切模量；A 为应力因子；对于 Fe-Al 来说，n 为 3.5。实验表明最大蠕变抗力与最小扩散系数一致，从而 Fe-Al 合金的蠕变是扩散控制机制。蠕变抗力对成分很敏感，添加合金元素 Ni 可大大提高蠕变抗力。

5.1.3.6 超塑性

现在对于 Fe-Al 超塑性进行研究且见到报道的包括上海交通大学的郦定强等人。他们首先利用透射电镜对高温形变 Fe-Al 金属间化合物中的位错特征进行了研究，用的样品是 Fe-36.5%Al。他们发现[17,18]，经 900℃高温变形后的 Fe-Al 金属间化合物中存在大量

的方形位错环和位错蜷线偶，方形位错环位于（100）面，矢量为[100]，是由空位聚集造成的，位错蜷线偶是由[111]螺形位错偶经过攀移形成的。他们认为通过攀移可以缓解材料的解理断裂倾向，从而提高材料的高温塑性，位错的攀移运动是Fe-Al金属间化合物高温塑性好的主要原因。同时他们对大晶粒Fe-Al金属间化合物的超塑性进行了研究，样品为Fe-36.5Al-2Ti。研究发现[19]，具有原始粗大晶粒的Fe-Al金属间化合物高温时具有良好的塑性，其延伸率达208%，其m值在0.25～0.42之间，呈现出明显的超塑性变形特征。Fe-Al合金的超塑性变形伴随着强烈的回复过程。位错通过滑移和攀移形成亚晶界，将原始粗大晶粒分割成许多亚晶粒。亚晶界通过吸收亚晶粒内部的位错使亚晶粒间的取向差增大，亚晶界向小角度晶界演化，也就是说亚晶粒间发生了转动。此后亚晶粒内部又可形成新的亚晶界，如此循环，使Fe-Al合金的超塑性变形进行下去。含钛的Fe-Al合金比未加钛的Fe-Al合金有更好的高温强度和较大的高温延伸率。他们通过对大晶粒Fe-Al金属间化合物超塑性变形的微观组织分析认为[20]，Fe-Al合金的超塑性变形是一个晶粒变形、内部形成亚晶界、进而亚晶界向晶界转换，从而使晶粒得以细化的过程。他们同时也测定了几种Fe-Al合金的形变激活能。

此外研究还发现[10]，热加工能显著改善Fe_3Al的室温塑性。现在也有人在做Fe_3Al基金属间化合物高温性能的研究，研究认为[21]，Fe_3Al在600℃以上具有良好的塑性，含Ti的Fe_3Al在700℃以上延伸率都超过100%，最大达到507%，具有明显的超塑性特征。它具有良好的高温塑性与形变过程中的原位再结晶（ISR）有关，晶内滑移位错在原位再结晶的演化过程中起十分重要的作用，并且超塑性行为一般发生在大晶粒的Fe_3Al金属间化合物中。

5.1.3.7　力学性能

不同成分的合金，其力学性能不同。化学计量比成分的合金塑性很差，细化晶粒也很难增加其塑性。富Fe的Fe-Al合金室温塑

性比化学计量比化合物有明显的提高。随着 Al 含量的降低，合金的低温屈服强度降低，而高温屈服强度升高。

一般认为，无论是富 Fe 的还是近化学计量比的合金，在一定温度范围内，塑性均随温度升高而升高，在高温时塑性出现突降。例如参考文献［22］研究认为，应变速率对 Fe-Al 合金室温下的断裂延伸率、屈服强度和抗拉强度均有不同程度的影响，其中对断裂延伸率的影响最为显著，它们都随着初始应变速率的增大而增大。铝含量对 Fe-Al 合金的性能影响较大[34]。参考文献［23］研究了 B_2 结构的 Fe_3Al 单晶的室温力学性能，发现依取向不同，材料的屈服强度、延伸率、加工硬化率存在很大的差异，即具有明显的各向异性。

室温脆性一直是 Fe_3Al 金属间化合物的最大缺点，也是其应用的最大障碍，因此许多学者对其进行了研究。黄胜标等人用 AES 和 XPS 研究了 Fe_3Al 与水汽及氧气的表面反应[24]，并用 X 射线光电子谱仪（XPS）分析了反应后形成的氧化物类型。他们发现，Fe_3Al 中的 Al 确与水汽反应生成 Al_2O_3，同时生成氢原子。这就证明了氢脆是金属间化合物室温脆性的主要原因。而张瑞林等人[25]则用余氏理论计算了氢对 Fe_3Al 金属间化合物键结构、键能和电子分布的影响。他们发现，Fe_3Al 的氢脆是由于氢原子溶入后引起原子状态变化，使晶体内晶格电子数大大减少，导致晶体局部区域金属性减弱，并构成具有严重各向异性的键络的结果。

5.1.3.8　合金化元素对性能的影响

合金元素对 Fe-Al 合金的组织结构和力学性能有很重要的影响[26]。据美国宇航局路易斯研究中心报道，他们用二元合金粉末加入第三组元早期合金化，通过热挤压固化，然后分析形变行为与化学成分、晶粒尺寸和温度的关系，根据加入小于 5%（原子分数）合金元素在 FeAl 中的溶解情况分为三类。第一类经均匀化热处理后为单相组织，如 Cr、Mn、Co、Ti 等；第二类即使在 1525K 扩散 175h 后仍不能完全溶解，不形成单相组织，如 Nb、Ta、Hf、Zr 等；第三类与基体无明显的相互扩散，如 W 和 Mo。

研究发现第一类元素产生固溶强化，第二类、第三类产生第二相强化，还发现 Y、Hf、Ce、La 等亲氧元素可以抑制孔洞形成，改善材料的致密性。微量 B 可以改善 Fe-Al 合金的塑性，主要是由于 B 强烈地偏聚于晶界附近的薄层里，使此处的浓度比基体中高出许多倍。B 还可改变三组元中第二相的形状，使之细化，提高其低温塑性，但明显降低高温塑性。也有人研究了合金元素对 Fe-Al 合金电化学性质的影响[27]。

常用的合金元素主要有 Cr、Mo、Ti、Ni、Mn、Si、Ce 等。为了解决 Fe_3Al 金属间化合物的脆性问题，高小玫等用 XPS 专门研究了 Cr 对 Fe_3Al 的韧化作用。研究发现[11]，在 Fe_3Al 中添加适量的 Cr 使合金表面形成氧化膜时，可提高合金的常温延性。这是由于在该氧化膜中有足够数量、致密的保护性氧化物 Al_2O_3，可以抑制或推迟 Al 和环境水汽的反应，使材料的本质韧性得以充分发挥。因此 Cr 是改善 Fe_3Al 室温延性的最有效的元素。黄原定等人研究了以上的合金元素在 Fe_3Al 金属间化合物的亚点阵中的原子占位情况。结果表明[28,29]，在 DO_3 结构的 Fe_3Al 金属间化合物亚点阵中，Cr、Mo 和 Ti 都占据原子的次近邻位置替代 Fe 原子，Ni 和 Mn 占据原子的最近邻位置，Si 、Al 当量成分以内的 Si 原子替代占据 Al 原子的位置。合金元素的加入，不同程度地降低了 DO_3 结构 Fe_3Al 合金的有序度，并改变了单胞中两类 Fe 原子的磁矩。因为硼的原子尺寸较小，倾向于偏聚在界面而非自由表面上，所以郭建亭等人专门研究了硼对合金力学性能和显微组织的影响，所用样品为 Fe-28Al-1.94Cr。研究认为[30]，硼虽然能使 Fe_3Al 的晶粒细化，但对 Fe_3Al 的塑性和断裂几乎没有作用。0.038%～0.22%（原子分数）B 对改善合金的强度和塑性有益处，0.038%（原子分数）B 对改善室温和 600℃塑性最佳。过量的硼虽然对提高高温强度有好处，但降低了室温和高温的塑性。也有人研究了在延性挤压条件下，应变速率对 Fe_3Al 行为的影响[31]。

在化学腐蚀性环境当中，含 35%～40%（原子分数）的 Fe-Al 基合金具有优良的抗氧化性、抗硫化、耐腐蚀性能，因为它们能形

成一种稳定且牢固的 Al_2O_3 膜。但在空气中，塑性相对较低，这是由于环境氢脆引起的，同时高温强度较低。Fe-Al 基合金，主要是 Fe-36%（原子分数）Al 成分的合金，可以加入合金化元素如 Cr、Nb、Mo、Zr、C、B 等改善其综合力学性能，同时改善其焊接性，加入微量的硼，使晶粒细化，可以降低由于水汽中的氢引起的脆化，加入 C 可以有效抑制热裂纹的形成，这种裂纹使 Fe-Al 基的焊接难以进行。加入铬元素的原子占位穆斯堡尔谱研究如图 2-5 所示[32]。

B_2 结构的 Fe-Al 在低温下可以沿〈111〉滑移发生塑性流变，而在高温则是由于〈100〉位错的运动。高温下起作用的简单的〈100〉位错形核结构表明在 600℃以上，引入碳化物、氮化物、硼化物等强化相形成沉淀强化，是显著提高其拉伸和蠕变强度的惟一方法。事实上，含 Zr 和 C 的 Fe-Al 基合金由于 ZrC 的析出提高了其高温强度。

5.1.3.9 *其他因素对性能的影响*

最近，Fe-Al 粉末经滚压成型并进行热加工，可产生一种含 Al 40%（原子分数）的 Fe-Al 基合金板材。这种板材经过分割、特殊烧结，然后冷轧，最终得到厚度约 0.2mm 的成品，在这个过程中要在约 1100℃以上进行几次退火处理。控制 Fe-Al 基合金的再结晶过程对获得优化的机械性能非常重要。致密的板材具有细晶结构，平均晶粒尺寸约 20μm。室温下拉伸延伸率接近 5%，且随温度升高而提高。这些 Fe-Al 板片有高的电阻率，利用它们高的电阻率和好的冷加工性，可很好地用做热电阻件。由于这种致密的板片具有细晶结构，适用于各种金属成型方式。这样，它们优良的抗氧化和耐腐蚀性能得到更方便的应用。

另外，关于 Fe-Al 机械性能的基础性研究目前也取得了显著的进展，人们提出了一种新的空位强化模型用于解释 400～600℃ Fe-Al的反常屈服强度峰现象。在具有体心立方（BCC）衍生有序结构的金属间化合物中，热空位（热处理过程中形成的空位）形成温度和生成焓通常很低，所以在化合物中空位浓度很高。空位浓度

C_v 随着温度按 exp(−1/T) 关系变化，而硬度的变化随空位浓度的平方根变化，因此，这一模型指出，在中间温度强度随温度上升呈指数增加。若是在最高温度以上有个更多的空位出现，这些空位移动有助于位错的攀移而不是钉扎位错，由于位错蠕动，强度不再提高，这一强化模型与许多实验结果一致。然而，取向和加载方式与屈服应力的关系还无法由这一模型来解释。在产生屈服应力峰时的温度附近，在塑性变形中起主要作用的位错的柏氏矢量由〈111〉转变为〈100〉，而柏氏矢量的变化与屈服应力峰没有直接关系。

空位生成焓低，而迁移焓高，因此在高温下退火并缓慢冷却后，Fe-Al 基合金中能保持高的空位浓度。所以说 Fe-Al 的低温强度强烈地依赖于退火温度、冷却速度以及形成空位的合金化元素的数量。

5.1.3.10 高温抗氧化性能

Fe_3Al 金属间化合物有优异的抗高温氧化性能[33]，在低于1000℃的情况下使用，它的性能非常稳定。当温度超过 1000℃时，二元的 Fe_3Al 抗氧化性能随温度上升而急剧下降。二元 Fe_3Al 在1200℃短时间氧化后，氧化层中出现裂纹并剥落，样品表面存在晶须状氧化物，氧化层与基体界面上有大量的孔洞，且在靠近氧化层的基体中发生氧化。加入微量的 Ce 可显著改善合金的抗氧化性能，使其抗氧化性能提高一个数量级。

5.1.4 Fe_3Al/ZrO_2 陶瓷复合材料的化学相容性预测

在对 ZrO_2/Fe-Al 复合材料体系进行设计时，考察增韧相与基体的化学相容性是非常重要的环节。根据热力学计算，预测增韧相与基体的化学反应性，一方面可确定适宜的 Fe-Al 金属间化合物种类［用做结构材料，根据 Al%（原子分数）含量的不同，可分为 Fe_3Al、FeAl 两大类[1]］；另一方面，通过热力学预测，可以改进合金组分和工艺条件，从而为降低乃至抑制界面反应提供理论依据。本章根据热力学原理，对 3Y-TZP/Fe-Al 体系的化学相容性进行了分析，并借助于 XRD、HERM 及 SEM 等分析手段进行了实验验证。

5.1.4.1 热力学原理

选用最小自由焓原理作为判断复合材料中两组元之间在一定温度，一定环境下是否发生化学反应以及化学反应程度基本判据

$$\Delta G=\Delta G^0+RT\ln J_a=-RT\ln K_a+RT\ln J_a=RT\ln(J_a/K_a) \tag{5-1}$$

式中，$\Delta G^0=\sum\gamma_i G_i^0$ 为反应的标准自由焓变；$J_a=a_i\gamma_i$ 为反应的活度熵；K_a 为反应的平衡常数；a_i 为活度；γ_i 为分子式系数；G_i^0 为各组元的标准自由焓。若反应能自发进行，ΔG 应小于零，即 $J_a<K_a$。此与只用 ΔG^0 是否小于零作为反应是否自发进行的判据相比要进了一步，因为 $\Delta G^0<0$，仍有可能 $\Delta G>0$，反应同样不能自发进行[2]。

5.1.4.2 Fe-Al 合金中组元的活度

对于 Fe-Al 二元系，本文引用 Radicliffe S V[3] 采用电化学法测定的 1273K 铝活度值，用 Gibbs-Duhem 方程求出铁的活度，以固态纯铝和纯铁为标准态，并近似地按正则溶液模型中活度系数与温度的关系式

$$\ln\gamma(T_2)/\ln\gamma(T_1)=T_1/T_2 \tag{5-2}$$

将活度换算至 1673K（结果见表 5-3）。

表 5-3 1273K，1673K 时 Fe-Al 中组元的活度

Tab. 5-3 Activities of Fe or Al in iron aluminides at 1273K and 1673K

Al 原子分数/%		10	15	20	22	24	26	28	30	35	40	42	44	46	48	50
a_{Al}/%	1273	0.06	0.19	0.44	0.57	0.73	0.92	1.13	1.38	2.13	3.11	3.57	4.07	4.61	5.20	5.84
	1673	0.20	0.57	1.09	1.37	1.67	2.03	2.42	2.88	4.17	5.74	6.44	7.32	7.98	8.83	9.76
a_{Fe}/%	1273	83.2	73.4	63.7	60.0	56.3	52.7	49.3	45.8	38.2	31.2	28.4	26.1	24.0	21.8	19.9
	1673	84.7	75.9	67.9	63.9	60.5	57.2	53.9	50.7	43.3	36.5	33.7	31.3	29.1	26.8	24.8

5.1.4.3 ZrO_2/Fe-Al 体系可能的反应产物

计算基体与增韧相之间可能的各种化学反应时，由于基体元素与增韧相元素之间可能生成两元甚至多元化合物，而且有许多种类，因此，假设只考虑生成两元反应产物，这主要是由于多元化合物的热力学数据无法查询。

对于 ZrO_2/Fe-Al 体系，首先要确定 Fe、Al 元素在 ZrO_2 基体中可能的化合物，Fe 在 ZrO_2 基体中可能的产物由 Fe-O、Fe-Zr 二元相图确定。根据 Fe-O 相图[4]，Fe 与 O 可能的反应产物为 Fe_2O_3、FeO 和 Fe_3O_4，反应方程列于表 5-4 中。由表 5-4 可见，在 1673K，当 Fe 与 O_2 反应分别形成 Fe_2O_3、FeO 和 Fe_3O_4 时，Fe 的平衡活度均小于 Fe 在 Fe-10%～50%（原子分数）Al 中的活度，反应都有可能进行。比较形成 Fe_2O_3、FeO 和 Fe_3O_4 三种产物的 Fe 的平衡活度，形成 Fe_2O_3 时 Fe 的活度最低（5.81×10^{-8}），故 Fe_2O_3 为最稳定的产物。由 Fe-Zr 合金二元相图（图 5-4）[5]，Fe 与 Zr 共有 $Fe_{23}Zr_6$、$FeZr_2$、$FeZr_3$ 三种二元化合物，由于缺乏 $Fe_{23}Zr_6$ 和 $FeZr_3$ 的热力学数据，故先只考虑 Fe_2Zr。由式（4）可见，形成 Fe_2Zr 时 Fe 的平衡活度为 0.151，小于 Fe-10%～50%（原子分数）Al 合金中 Fe 的活度，故反应趋于形成 Fe_2Zr。由此可见，Fe 在 ZrO_2 中可能的产物为 Fe_2Zr 和 Fe_2O_3。

表 5-4　ZrO_2 基体中含 Fe 产物的判定

Tab. 5-4　Determination of Fe-containing product in ZrO_2 matrix

化学反应	ΔG^0 /kJ·mol^{-1}	平衡常数 K	计算结果
(1) $3[Fe]+2O_2=Fe_3O_4$	−334.4	2.81×10^{10}	$a_{Fe}>(1/K_1)^{1/3}=3.29\times10^{-4}$
(2) $2[Fe]+O_2=2FeO$	−363.6	2.29×10^{11}	$a_{Fe}>(1/K_2)^{1/2}=2.11\times10^{-6}$
(3) $4[Fe]+3O_2=2Fe_2O_3$	−926.4	8.80×10^{28}	$a_{Fe}>(1/K_3)^{1/4}=5.85\times10^{-8}$
(4) $2[Fe]+Zr=Fe_2Zr$	−50.9	43.6	$a_{Fe}>(1/K_4)^{1/2}=0.151$

注：本文的热力学数据均取自文献［6］和文献［7］，以后不再说明。

同理，Al 在 ZrO_2 基体中可能的反应产物由 Al-Zr、Al-O 二元相图确定。根据 Al-Zr 二元相图[6]，Al-Zr 系存在 Zr_3Al、Zr_2Al、Zr_3Al_2、ZrAl、Zr_2Al_3、$ZrAl_2$、Zr_4Al_3、$ZrAl_3$ 八种二元化合物。由参考文献［8］，Zr-Al 系二元化合物的 ΔH_f^0 比较接近，化合物的形成受 Zr 在液相 Al 中的溶解度控制，因此具有较高 Al 含量的一致熔化物 $ZrAl_2$ 为优先形成的稳定产物，故本文只将 Al 含量较高的 $ZrAl_2$、Zr_2Al_3 和 Zr_4Al_3 作为可能的反应产物进行考虑。由表 5-5 中式（5）、式（6）和式（7），在 1673K 分别形成 $ZrAl_2$、

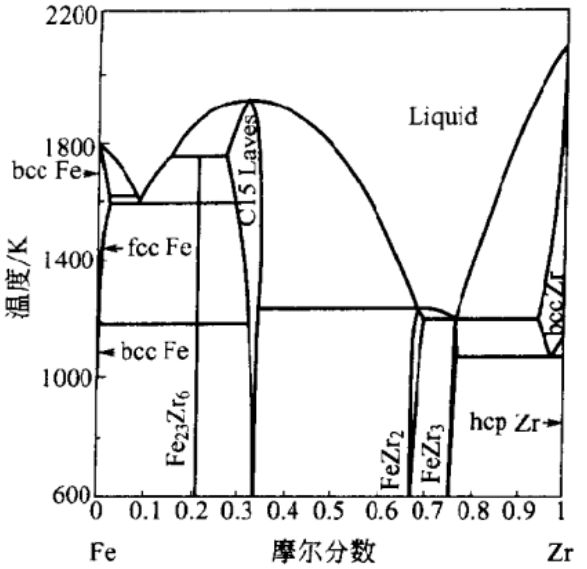


图 5-4　Fe-Zr 合金相图

Fig. 5-4　The phase diagram of Fe-Zr alloy

Zr_2Al_3 和 Zr_4Al_3 时，形成 $ZrAl_2$ 的 Al 的平衡活度最小（0.035），故 $ZrAl_2$ 是三者中最稳定的产物，反应趋向于形成 $ZrAl_2$，这与文献［9］的结果相一致。由 Al-O 二元相图[4]，Al 与 O 的可能产物为 Al_2O_3，由表 5-5 中式（8）知，在 1673K 形成 Al_2O_3 时，Al 的平衡活度为 6.47×10^{-20}，也远小于 Fe-Al 合金中 Al 的活度，反应趋向于形成 Al_2O_3。因此，Al 在 ZrO_2 中可能的稳定产物为 $ZrAl_2$ 和 Al_2O_3。

表 5-5　ZrO_2 基体中含 Al 产物的判定

Tab. 5-5　Determination of Al-containing product in ZrO_2 matrix

化学反应	$\Delta G^\ominus$ /kJ·mol^{-1}	平衡常数 K	计算结果
(5) $2[Al]+Zr=ZrAl_2$	−85.4	807	$a_{Al}>(1/K_5)^{0.5}=0.035$
(6) $3[Al]+2Zr=Zr_2Al_3$	−80.2	541	$a_{Al}>(1/K_6)^{1/3}=0.123$
(7) $3[Al]+4Zr=Zr_4Al_3$	−64.5	159	$a_{Al}>(1/K_7)^{0.25}=0.280$
(8) $4[Al]+3O_2=2Al_2O_3$	−2456.6	5.44×10^{76}	$a_{Al}>(1/K_8)^{0.25}=6.47\times10^{-20}$

5.1.4.4　ZrO_2 与增韧相 Fe-Al 的化学反应及 Fe-Al 合金组成的确定

由前述分析可知，Fe_2Zr、Fe_2O_3 和 Al_2O_3、$ZrAl_2$ 分别为 Fe、

Al 元素在 ZrO_2 中的可能产物，据此，将 Fe、Al 与 ZrO_2 可能的化学反应列于表 5-6。表 5-6 中式（9）、式（10）、式（11）在 1673K 时的 ΔG^0 均为正，反应不可能自发进行。虽然缺乏 $Fe_{23}Zr_6$ 和 $FeZr_3$ 的热力学数据，但从理论上讲它们与已知的 Fe_2Zr 是接近的，因此，根据式（10）的结果，可以排除形成 $Fe_{23}Zr_6$ 和 $FeZr_3$ 的可能性。对于式（12），ΔG^0 为负值，Al 的平衡活度为 0.0584，小于 Fe-(42～50) Al 中 Al 的活度（0.0644～0.0976），大于 Fe-(10～42) Al 中 Al 的活度（0.0200～0.0574），故原子分数大于 42%的 Fe_3Al 金属间化合物（Fe 原子分数为 40%～50%）用做增韧相时，将与 ZrO_2 基体发生化学反应，生成 Al_2O_3 和 $ZrAl_2$，而原子分数小于 42%的 Fe_3Al 金属间化合物 [Fe-28%（原子分数）Al] 则不易与基体发生化学反应。从化学相容性的角度考虑，Fe_3Al 是较为适宜的增韧相。

表 5-6　ZrO_2 基体与增韧相 Fe-Al 可能的化学反应

Tab. 5-6　Determination of Al-containing product in ZrO_2 matrix

化学反应	ΔG^0 /kJ·mol^{-1}	平衡常数 K	计算结果
(9) $4[Fe]+3ZrO_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3+3Zr$	393.9		不可能进行
(10) $11[Fe]-6ZrO_2 \rightleftharpoons 4Fe_2O_3+3FeZr_2$	2970		不可能进行
(11) $4[Al]+3ZrO_2 \rightleftharpoons 2Al_2O_3+3Zr$	42.29		不可能进行
(12) $10[Al]+3ZrO_2 \rightleftharpoons 2Al_2O_3+3ZrAl_2$	−394.6	2.13×10^{12}	$a_{Al}>(1/K_9)^{0.1}=0.0584$

5.1.4.5　试样的制备和烧结

实验所用的原料 ZrO_2(3Y) 为江苏泰兴纳米材料有限公司生产的粒度小于 0.1μm 的粉体。所选 Fe_3Al 粉为机械合金化及 750℃ 焙烧合成，粒度小于 0.2μm。将 ZrO_2(3Y) 和 Fe_3Al 粉按 40% Fe_3Al，60%ZrO_2（体积分数）称量后，加入少量的分散剂（无水乙醇）采用湿法球磨进行混合。用 ϕ42mm 钢模对 ZrO_2(3Y)-Fe_3Al 混合粉末进行冷压成型，成型压力为 180MPa。冷压块在多功能烧结炉（日本富士电波工业株式会社）进行热压烧结，升温速率 50℃/min，真空度为 3×10^{-3} Pa。试样在 500℃ 除气 30min。最高

烧结温度为1350℃，保温时间30min，压力40MPa。利用X射线衍射仪（XRD，D/max-rA，日本理学株式会社）测试烧结体的晶相组成。利用SEM（Hitachi S2500）观察试样的断口。ZrO_2/Fe_3Al复合材料经聚焦离子束方法（FBI）减薄后由高分辨电镜（JEM2010，JEOL）观察其界面结构。

5.1.4.6 ZrO_2/Fe_3Al复合材料的晶相组成及界面结构

图5-5为ZrO_2/Fe_3Al混合粉体分别在800℃和1350℃热压烧结后的XRD谱图。图中衍射峰分别对应于t-ZrO_2、Fe_3Al及m-ZrO_2相，未见其他晶相，这表明ZrO_2和Fe_3Al在烧结过程没有发生明显的化学反应。但当形成微量的界面反应产物时，在XRD谱图中不能准确地反映出来，故需借助于其他手段进行验证分析。

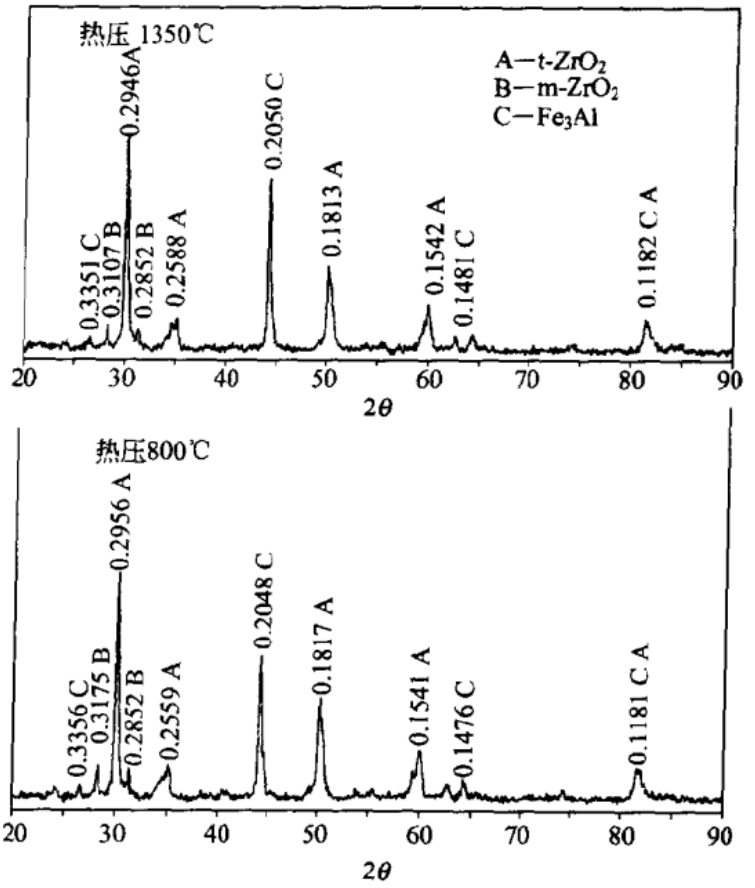
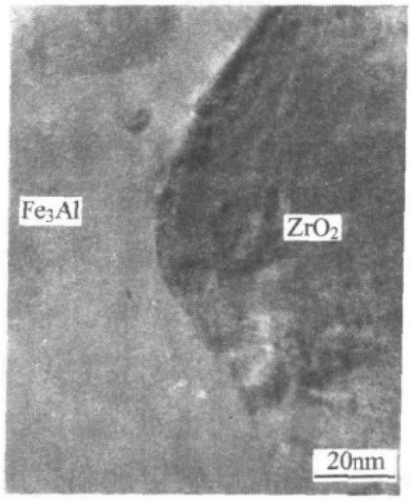


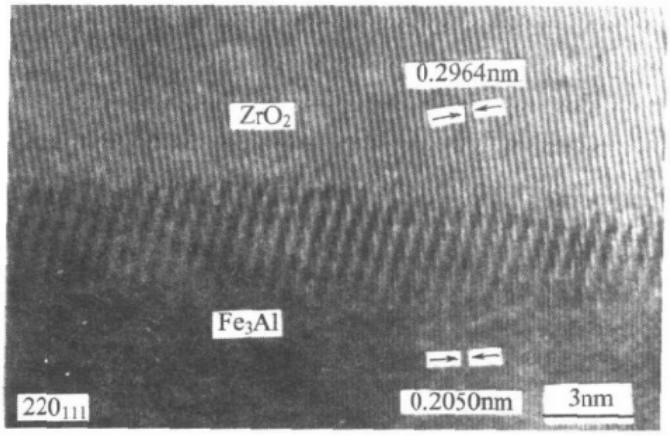
图5-5 热压烧结试样的XRD谱图

Fig. 5-5 XRD pattern of hot-pressed sample

图 5-6 为 Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 界面的高分辨像。Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 之间界面干净，无反应层和过渡层的存在，即基体与增韧相之间不存在很强的化学键合。从图中还可见，Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的，只是部分互相匹配，形成半共格关系。Fe_3Al 结构的（220）面间距为 $d(220)=0.205nm$，t-ZrO_2 的（111）面间距为 $d(111)=0.296nm$，界面上晶面间错配度 $\delta=30\%$，界面上存在着错配位错。



(a) 形貌像



(b) 晶格像

图 5-6　3Y-TZP/Fe_3Al 复合材料界面的高分辨照片

Fig. 5-6　High resolution transmission electron microscopy image of the interface of 3Y-TZP/Fe_3Al

根据热力学原理，考察了 Fe-Al 系金属间化合物与 ZrO_2 陶瓷基体的化学相容性。结果表明，当 Fe-Al 金属间化合物中 Al 的原子分数小于 42%时，Fe Al 金属间化合物与 ZrO_2 基体不易发生化学反应。XRD、SEM 及 HERM 分析验证了此结论。HERM 观察表明，Fe_3Al 与基体 3Y-TZP 之间界面干净，无反应层和过渡层的存在，Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的，只是部分互相匹配，形成半共格关系。界面上晶面间错配度 $\delta=30\%$，界面上存在着错配位错。针对 TZP 材料的现有缺陷，本课题旨在选取适宜的复合相，以改善 TZP 材料综合性能。复合相的选取应遵循以下原则：①所选复合相与基体 TZP 具有良好的化学相容性，增韧相与基体不发生化学反应。②基体与增强相有较好的物理相容性，主要考虑弹性模量与热膨胀系数的匹配性。由于 ZrO_2 的热膨胀系数较大，高于陶瓷材料，用高强度陶瓷颗粒及晶须作增韧相时，热膨胀系数的差异造成界面结合影响了复合材料的室温力学性能，使 Y-TZP 材料的室温性能优势大打折扣。因此从这一角度考虑，与 ZrO_2 热膨胀系数相接近的金属材料是最佳选择。③基体 Y-TZP在陶瓷材料中具有最高的室温韧性和强度，因此所选的增韧相应具有高韧性高强度。④从改善 Y-TZP 热震性能的角度考虑，增韧相应具有较高的热导率、较低的热膨胀系数以降低热震过程的热应力，同时复合相应具有增韧效应以增大热震过程中裂纹的成核及扩展阻力。基于以上分析，用一种性能介于陶瓷和金属之间、与 TZP 陶瓷具有良好化学相容性、热膨胀系数和氧化锆接近、具有较高韧性和强度的材料与之复合无疑是提高材料综合性能的关键。实现这一新型复合材料的关键技术包括以下三方面：①增韧相超细 Fe_3Al 粉体的制备；②增韧相在基体 ZrO_2 中的均分散技术；③Y-TZP/Fe-Al 复合材料的烧结制备技术，技术路线如图 5-7 所示。

机械合金化为实现①、②的最佳工艺路线，以机械合金化为代表的高能球磨技术是一类理想的颗粒弥散强化复合技术[96~99]。在球磨过程中，从外界加入高能量密度的机械强制作用，使粉末颗粒

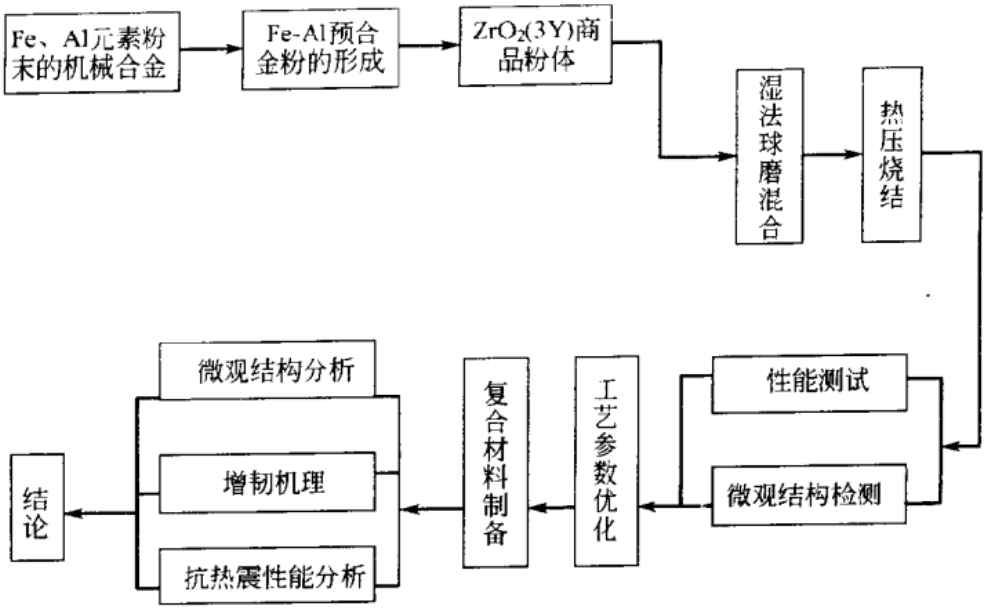


图 5-7　技术路线流程

Fig. 5-7　Schematic of processing

引入大量的应变、缺陷以及纳米级的微结构，可以合成常规法难以合成的新型合金，而且可以实现元素粉末混合物或化合物的纳米晶化甚至非晶化[100]，且产物的显微结构上具有晶粒细化和晶粒分布均匀的特点。适当地控制还可以使增强相达到最佳分散和最佳粒度[101]。

Y-TZP/Fe-Al 复合材料的制备工艺思路为：首先通过高能球磨技术得到晶粒细小且分布均匀的 Fe-Al 预合金粉；然后低温焙烧以形成 Fe_3Al 金属间化合物；Fe_3Al 粉与 ZrO_2(3Y) 粉在有机介质中球磨混合得到均匀分散的复合粉体；复合粉体进行热压烧结得到块体材料。

利用金属间化合物改善 Y-TZP 陶瓷的整体性能是一个新思路和新尝试，Fe_3Al 具有金属和陶瓷的双重特性，Y-TZP/Fe-Al 复合材料可纳入金属和陶瓷交叉学科的范畴，本研究对丰富 Y-TZP 陶瓷基复合材料的强韧化理论，特别是相变增韧与桥联增韧协同效应及增韧行为与材料抗热震性能的相关性等具有十分重要的理论和实际意义。

针对目前国内外 ZrO_2(3Y) 基陶瓷复合材料的研究动态及存在的问题，本课题旨在利用 Fe-Al 金属间化合物整体改善 ZrO_2(3Y) 的力学性能。课题拟从以下几方面展开研究：

第一，根据热力学原理考察增韧相 Fe-Al 与基体 ZrO_2 的化学相容性，预测增韧相与基体可能的化学反应性，从而确定适宜的 Fe-Al 金属间化合物种类和适宜的工艺条件，为降低乃至抑制界面反应提供理论依据。

第二，作为增韧相，Fe_3Al 粉体的性能将对复合材料产生重要影响，本研究采用机械合金化制备 Fe-Al 金属间化合物，并对机械合金化及低温退火过程中的组织结构演变、Fe_3Al 粉体烧结后的块体材料的微观结构及力学性能予以表征和测试。本研究选取亚微米级的 ZrO_2(3Y) 为基体材料，微米级的 Fe_3Al 为增韧相，采用热压真空烧结制备 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料，对影响其烧结性能的工艺参数进行实验探讨，以确定最佳工艺条件，对复合材料力学性能随烧结工艺、Fe_3Al 含量的变化规律进行系统的研究。

第三，利用 SEM、TEM、HREM、EDS、Raman 等手段对复合材料的显微结构特点进行观察分析，寻找影响其宏观力学性能的关键结构因素，分析探讨不同制备工艺对复合材料微观结构及性能的影响，着重分析复合材料的断裂模式、Fe_3Al 在 ZrO_2 基体中的分布状态、界面微结构及界面结合状态等。在已有的相变增韧和桥联增韧的理论基础上，利用跟踪小裂纹压痕法测试了 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的 R 曲线，并通过测定复合材料的相变高度和可相变体积分数，定量地探讨了复合材料的增韧行为。

第四，分别采用残余强度法和压痕-淬冷技术测试了单相 3Y-ZrO_2 及 3Y-ZrO_2/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能，并用诸抗热震参数（R、R'和 R''''）分析了热震性与性能参数之间的关系，同时分析 R 曲线与抗热震性能之间的相关性，并对单相 ZrO_2(3Y) 及 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的压痕裂纹在热震作用下的扩展模式进行研究。

5.2 Fe_3Al 的机械合金化合成制备

采用机械合金化合成 Fe_3Al 粉体主要基于以下两点：

一是从改善 Fe_3Al 性能的角度考虑。作为 Y-TZP 基体的增韧相，Fe_3Al 自身的强度和韧性的大小对复合材料的性能有着重要的影响。对于 Fe_3Al 金属间化合物，DO_3 有序结构导致了较低的位错运动和原子扩散，使其在具有较好的高温性能和抗氧化耐腐蚀性能的同时，伴随着较一般金属材料低的室温延性和断裂韧性[1]。目前主要采取以下两点措施解决此问题：①晶粒细化；②晶格无序化，以提高位错运动，从而提高室温延性。机械合金化可同时满足以上两点要求，其作为一种制备高性能合金的新工艺，通过高能球磨使原料粉末反复变形、焊合和断裂，使晶粒细化至纳米级，通过后续的烧结可得到细晶（晶粒小于 1μm）结构[2]。对于细晶金属间化合物，由于高密度的晶界提供了高扩散的通道，由此带来的较高的扩散蠕变可大大改善界面的脆性，使其塑性提高。同时球磨过程晶粒在不断撞击、破碎时产生严重塑性变形，引起缺陷浓度上升和晶格畸变，也将在一定程度上提高其室温延性。

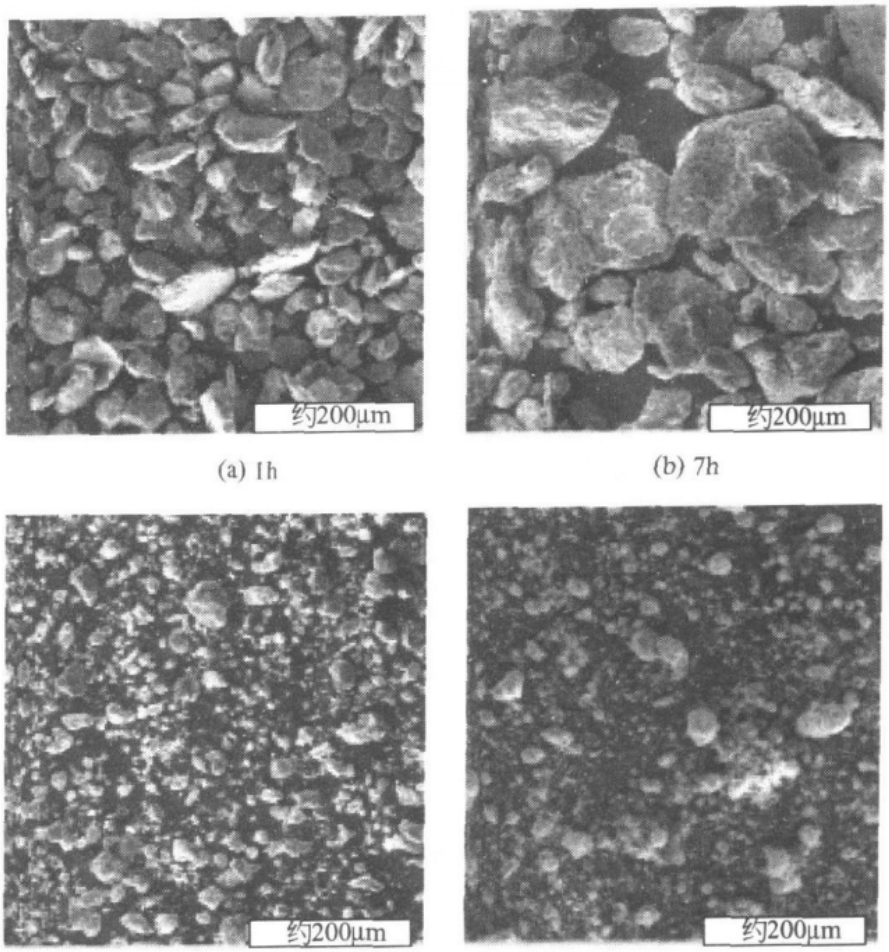
二是从复合材料的角度考虑。对于以陶瓷为基体，金属间化合物为增韧相的复合材料，可以通过调节机械合金化过程的球磨时间和磨机转速来控制 Fe_3Al 粉体的粒度和微观结构，实现复合材料增韧相的微观结构设计。

基于以上考虑，本章利用机械合金化制备了 Fe_3Al 粉体，并对机械合金化及低温退火过程中的组织结构演变、Fe_3Al 粉体烧结后的块体材料的微观结构及力学性能予以表征和测试。所选用的元素粉末 Fe（纯度 98%，200 目）、Al（纯度 99%，200 目）按 Fe 72%，Al 28%（原子分数）配比在 QM-1SP2 型行星磨中进行球磨，为防止粘料，选用玛瑙球为球磨介质，球料比为 10∶1。球磨在室温下进行，采用氮气保护以防氧化。球磨机转速为360r/min，球磨时间为 50h。球磨后的粉料经 800℃退火处理后，加入塑化

剂，用 ϕ42mm 钢模冷压成型，成型压力 180MPa。冷压块在多功能烧结炉（日本富士电波工业株式会社）进行热压烧结，升温速率 50℃/min，真空度为 3×10^{-3}Pa，试样在 500℃下除气 30min。最高烧结温度为 1150℃，保温时间 30min，压力 40MPa。利用 XRD（D/max-ra 型）分析球磨过程中 Fe-28Al 的结构演变。利用差热分析仪（Netzsch DSC404 型）对 Fe-28Al 合金粉进行 DSC 分析。利用 TEM（H-800 型）观察粉末和烧结试样的粒度和形貌。利用岛津显微硬度仪测试不同球磨时间的 Fe-28Al 粉末的显微硬度，粉末样品镶嵌在树脂上后抛光，测量时载荷为 10g，压头压入时间为 10s。用阿基米德法测块体材料的相对密度。试样抛光后分别经 HF 酸浸蚀和 1200℃热蚀刻，用 SEM 观察试样表面及断口形貌。利用能谱仪（EDS）进行成分分析，压缩试验在 Gleeble 1500 热模拟机上进行，试样尺寸为4mm×4mm×7mm。用三点弯曲法测试样的抗弯强度，试样尺寸为 3mm×4mm×36mm。用单边切口梁法（SENB）测定断裂韧性，试样尺寸为 2mm×4mm×36mm，切口宽度为 0.25mm，测定时跨距为 20mm，加载速率为 0.5cm/min，试样的洛氏硬度用 HD-187.5 型布洛维硬度计测定。

5.2.1 MA 过程中 Fe-28Al 粉体的形貌与结构

图 5-8 为不同球磨时间的 Fe-28Al 粉的 SEM 照片。Fe-28Al 粉末的粒度随着球磨时间的延长而逐渐减少，在此过程中产生大量的晶界面，大量溶质原子 Al 溶入其中，丧失了衍射特征。球磨至 7h，由于粉末的韧断概率减小，粉末发生冷焊，使粒度逐渐增大[图 5-8（b)]。当 Fe-28Al 粉末的粒度由于冷焊增加到一定程度之后，继续球磨，随着晶格畸变增大，硬度上升，破碎的概率超过冷焊，粉末粒度再度减小。球磨 40h 后，Fe-28Al 粉末的粒度随球磨时间的延长而减小的幅度逐渐变小［见图 5-8（c）和（d)]。Fe-28Al 粉末在球磨阶段为层状结构（图 5-9)，层间距随球磨时间的延长而单调减少。这是高能球磨试样（延-延或延-脆组元）的典型结构，是粉末被反复折叠、压延所致。球磨初期，层片取向基本一



(a) 1h　　(b) 7h

(c) 40h　　(d) 60h

图 5-8　不同球磨时间的 Fe-28Al 粉末的 SEM 照片

Fig. 5-8　Scanning electron micrograph of Fe-28Al powder at different ball milling time

致，粉末外形为片状颗粒。随着球磨时间延长，层片取向逐渐分散，外形近于球形。

图 5-10 为 Fe-28Al 元素粉末在不同球磨阶段的 XRD 谱图。随着球磨时间的延长，Al 的衍射峰强度相对于 Fe 逐渐下降，球磨 30h 后，Al 衍射峰逐渐消失。在二元体系的 MA 过程中，某一相合金元素衍射特征的消失不能作为形成固溶体的惟一判据。Huang[3]的研究表明，在二元体系 MA 过程中，即使没有形成固溶体，具有较小原子量的元素因具有较小的原子散射因子，衍射峰

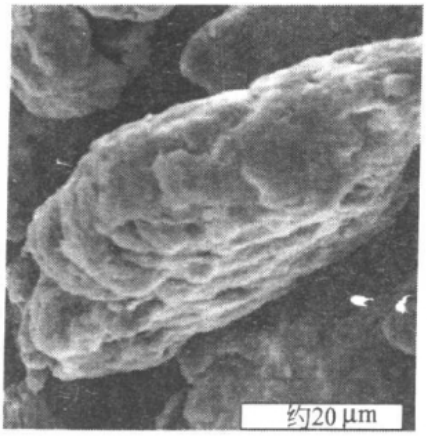


图 5-9　球磨过程中 Fe-28Al 粉末的典型层状结构

Fig. 5-9　Scanning electron micrograph depicting the lamellar structure obtained during milling of Fe-28Al powder

强度也将随着球磨时间减小至消失。此效应在 Al-Mo 及 Ni-Ru 系已得到证实（$Mo_{Z=42}$ 衍射峰保留，$Al_{Z=13}$ 衍射峰消失，$Ru_{Z=44}$ 衍射峰保留，$Ni_{Z=28}$ 衍射峰消失）。此外，在球磨过程中当晶粒的细化至 5nm 时，也将因衍射透过而失去衍射特征[2]。本体系 Al 衍射峰的消失是否意味着形成 a-Fe 固溶体？由图 5-10 可见，在 Al 的衍射峰逐渐消失的同时，Fe 的衍射峰逐渐向小衍射角度方向移动（最强衍射峰的 d 值由 0.2026nm 到 0.2031nm）。利用图解外推法[122]计算不同球磨时间 Fe 的晶格参数，结果见表 5-7。

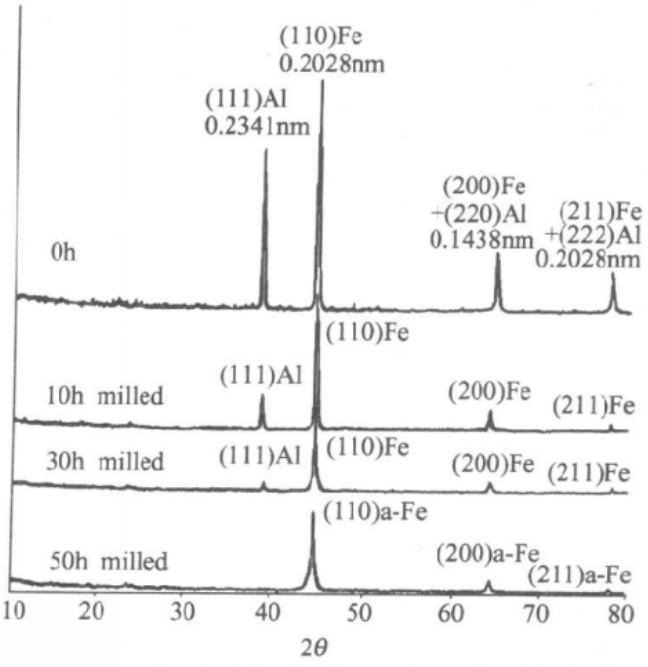


图 5-10　Fe-28Al 元素粉末在不同球磨阶段的 XRD 谱图

Fig. 5-10　XRD patterns for Fe-28Al elemental powder milled at different stages

表 5-7 Fe-28Al 元素粉末在不同球磨时间的衍射数据及晶格参数

Tab. 5-7 XRD data and lattice parameter of Fe-28Al elemental powder milled at different stage

球磨时间/h	d/nm	HKL	I/I_0	晶格参数 $a_{Fe(Al)}$/nm
0	0.2025	110	100	0.2863
	0.1432	200	26	
10	0.2028	110	100	0.2864
	0.1435	200	19	
30	0.2029	110	100	0.2865
	0.1435	200	13	
50	0.2031	110	100	0.2870
	0.1440	200	12	

Fe 的晶格参数 a 由球磨开始时的 0.2863nm 增至球磨 50h 的 0.2870nm，表明球磨过程中 Al 原子逐渐固溶于 Fe 中形成合金。随着球磨时间的延长，Fe-28Al 合金转变的程度如何，是过饱和无序固溶体还是有序结构？根据不同球磨时间的 XRD 谱图中未见 Fe_3Al 的（111）超点阵衍射峰这一点推测，合金的有序度较低。TEM 选区衍射花样也证实了此点（见图 5-11）。Fe-28Al 粉末球磨 50h 的电子衍射图以多晶衍射环为特征，衍射花样经标定为 BCC 结构的无序 a-Fe。

此外，由 XRD 图可见，随着球磨时间的延长，Fe 的（110）、（200）衍射峰逐渐宽化。引起衍射峰宽化的原因有两方面[5]，一是仪器宽度，其与 X 射线管的焦斑宽度、平板样品聚焦不完全、样品吸收、轴向发散度、接收狭缝大小、衍射仪失调以及入射线固有宽度等有关。二是物理宽度，其与晶粒度大小、点阵畸变以及固溶体材料中溶质浓度不均匀有关。实测的衍射宽度是仪器致宽因素与物理致宽因素共同作用的总宽度。为了测定球磨过程中晶粒尺寸和微观畸变的变化，需从实测宽度中扣除仪器和测试条件的影响。为此，采用图解法进行 K_α 双线分离，以消除 K_α 对宽度的影响；采

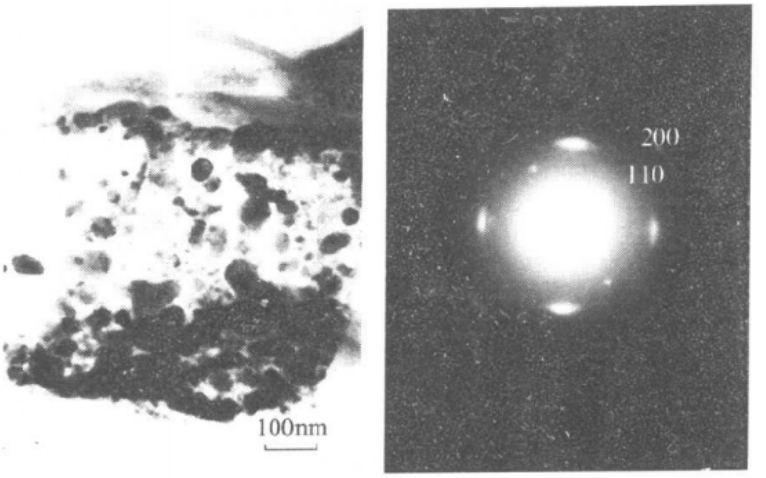


图 5-11　Fe-28Al 粉末球磨 50h 后的选区电子衍射图及 TEM 形貌

Fig. 5-11　The electron diffraction patterns and TEM image for the Fe-28Al powder milled for 50h

用石英作为标准样品，取与待测样品相近的衍射线条作标准，确定仪器宽度。K_{α} 双线分离及仪器因素校正后，得到真实的衍射线形。如果用柯西函数作为细化晶粒加宽线形的分布函数，用高斯函数作为微观畸变加宽线形的分布函数，则物理加宽线形加宽度 β_f 与晶粒加宽线形宽度 β_m 和微观畸变加宽线形宽度 β_n 之间有如下关系[5]

$$\frac{\beta_m}{\beta_n}=1-\left|\frac{\beta_n}{\beta_f}\right|^2 \tag{5-3}$$

式中，β_n 和 β_m 分别由下式确定

$$\beta_n=4\varepsilon\tan\theta \tag{5-4}$$

$$\beta_m=0.89\lambda/D\cos\theta \tag{5-5}$$

式中，ε 为微观应变；D 为晶粒直径；θ 为 Bragg 角；λ 为入射线波长。

将式（5-2）和式（5-3）代入式（5-1）得

$$\frac{k\lambda}{\cos\theta\cdot\beta_f}\cdot\frac{1}{D}=1-\frac{16\tan^2\theta}{\beta_f^2}\cdot\varepsilon^2 \tag{5-6}$$

式（5-6）中有两个未知数 D 和 ε，因此需要选取两条衍射线 $(HKL)_1$ 和 $(HKL)_2$，分别计算出它们的有关参数 θ_1、β_{f1} 和 θ_2、

β_{f2}后，代入上式，得出二元联立方程，即可求出 D 和 ε。

不同球磨时间的 Fe-28Al 粉末的 D 和 ε 的计算结果如图 5-12 所示。随着 MA 的进行，Fe-28Al 粉末晶粒尺寸逐渐减小。球磨初期晶粒尺寸下降较快，当 MA 进行到 40h 时，晶粒尺寸为 130nm，此后晶粒尺寸下降缓慢。Fe-28Al 粉末在球磨过程中的微观应变与晶粒尺寸是相对应的，微观应变越大，晶粒尺寸就越小。在球磨初期，微观应变量增加迅速，可以认为这是由于机械碰撞引起的塑性变形（包括位错等缺陷的形成），以及原子相互扩散，异类 Al 原子溶入 Fe 原子晶格所引起的畸变所致。到球磨后期，晶粒细化机制是通过晶界滑动，速度较慢，因而微观应变增加的速度变缓，但由于晶粒表面形成的严重畸变层变厚，应变仍增加。此时微观应变主要通过晶界畸变层厚度的增加而增加。当球磨 80h 以后，由于粉末粒度变得很小，所以随着球磨时间的延长，贮存在粉末颗粒内部的应力不断释放，因此，微观应变逐渐下降。

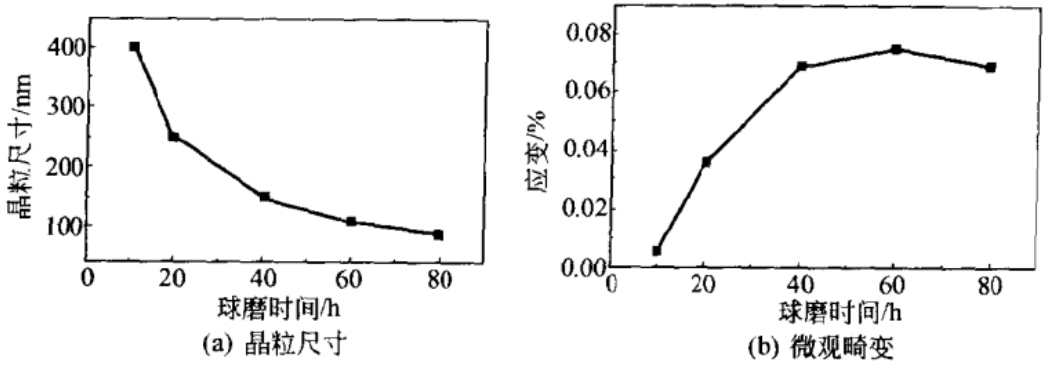


图 5-12　Fe-28Al 粉末的晶粒尺寸及微观畸变与球磨时间的关系曲线

Fig. 5-12　The grain size and micro-strain of Fe-28Al powder as a function of milling time

5.2.2　球磨过程的显微硬度

球磨过程 Fe-28Al MA 粉末的显微硬度示于图 5-13 (a)。由于急剧的加工硬化（晶格畸变）和固溶强化，在球磨的最初 10h 内，粉末硬度迅速增至 450HV。随后，由于 Al 原子溶入 Fe 的过程逐

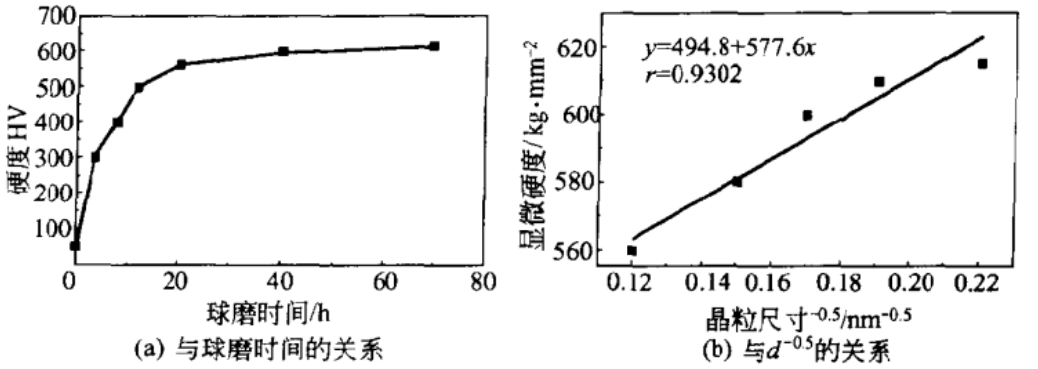


图 5-13　Fe-28Al 粉末的显微硬度 HV 与球磨时间及 $d^{-0.5}$ 的关系曲线

Fig. 5-13　The micro-hardness of Fe-28Al powder as a function of ball milling time and micro-hardness of milled Fe-28Al powders versus the inverse root of grain size

渐完成，纳米晶过饱和固溶体的成分不再变化，固溶强化效应逐渐减弱，硬度的上升主要是晶粒进一步细化所致。利用 Hall-Petch 关系式对此阶段晶粒尺寸及显微硬度的试验数据进行线性拟合（见图 5-14），得到如下公式

$$HV=492.2+594.8d^{-0.5} \tag{5-7}$$

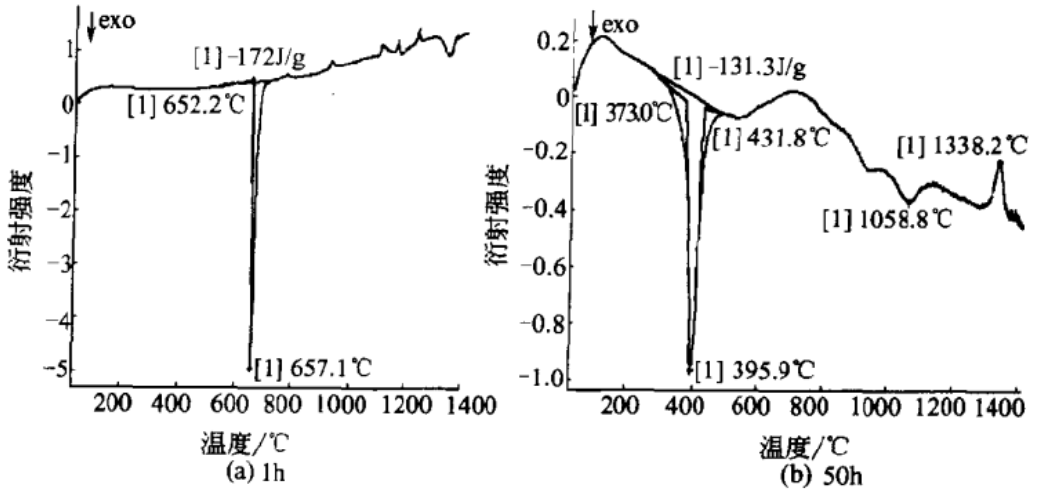


图 5-14　不同球磨时间的 Fe-28Al 粉末的 DSC 曲线

Fig. 5-14　DSC curve of Fe-28Al powder at different milling time

由图 5-13（b）可见，晶粒尺寸与显微硬度近似遵从正 Hall-Petch 关系。已有的研究表明，当晶粒尺寸减少到一定限度后，位错的产

生、增值和塞积将变得十分困难，使得纳米晶金属的力学行为偏离 Hall-Petch 关系，有的还呈现反 Hall-Petch 关系[6]。对于 MA 过程中 Fe-28Al 二元系统，R. A. Varin[7] 利用下式计算了发生反 Hall-Petch 关系的临界晶粒尺寸

$$d_c=\frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \tag{5-8}$$

式中，G 为剪切模量；b 为 Burgers 向量；ν 为泊松比；H 为显微硬度。结果表明，Fe-28Al 粉末在 MA 中呈现反 Hall-Petch 关系的 d_c 为 4nm。在本文的试验条件下，球磨 40h 后，合金的成分和结构均趋于稳定，晶粒尺寸在 40nm 左右，远大于临界晶粒尺寸 d_c，因此仍遵从正 Hall-Petch 关系，此与实测结果亦是相吻合的。

5.2.3 低温退火过程中的有序转变

由前述分析，球磨终产物为 a-Fe 无序相。为此，对球磨终产物进行低温退火以促使 a-Fe 无序相的有序化转变。

不同球磨时间的 Fe-28Al 粉末在低温退火过程中的结构演变可由 DSC 图谱（图 5-14）确定。球磨 1h 和 50h 的试样分别在 657℃及 373～391℃存在放热效应。已有的研究表明，MA 预合金粉体的 DSC 谱的特征为在低温段和高温段具有两个强度不一的放热峰[126～128]，其中低温段（150～200℃）低强度的放热峰为球磨过程形成的短程有序结构的重排，高温段（300～600℃）高强度的放热峰为原子尺度的重排和位错移动以实现有序化及球磨过程产生的应变能的释放。在本文的试验条件下，球磨 1h 及 50h 粉体的 DSC 中均未见低温段的放热峰，此表明球磨过程中未实现有序化转变，球磨产物为无序 a 相。这与 XRD 及 TEM 结果是相吻合的。图 5-14 中，球磨 1h 的 Fe-28Al 粉末由于球磨时间短，尚未完成合金化，因此 657℃的放热峰为未合金化的 Fe、Al 原子形成 Fe-28Al 序合金的热效应。对于球磨 50h 的试样，由于在球磨过程中已完成合金化，且由于球磨过程产生高密度的缺陷，有助于扩散过程使有序化更容易进行，因此在较低的温度下（375～431℃），无序 a 相通过

Al 原子有序重排和 APS 畴界移动，转变为有序 DO_3 结构。同时由于在发生有序转变的同时伴有球磨过程应变能的释放，因此，放热峰峰形变宽。图 5-15 为球磨 50h 后的 Fe-28Al 分别在 450℃和 800℃退火后的 XRD 谱图，450℃退火后的物相仍以无序 a-Fe 相为主，有少量的 Fe_3Al 金属间化合物生成。退火温度升至 800℃后，无序 a-Fe 相全部转变为有序 Fe_3Al。此结果与前述的 DSC 结果并不矛盾。DSC 谱图中 391～450℃的放热峰为无序 a 相向有序 DO_3 的转变及球磨过程应变能释放的热效应，此阶段有序转变是通过 Al 原子有序重排和 APS 畴界移动实现的，原子扩散是控制这一过程的主要动力学机制[129]。由于此阶段为无液相参与的固相扩散反应，Fe、Al 原子在固相中的互扩散系数决定了 Fe_3Al 的形成在较

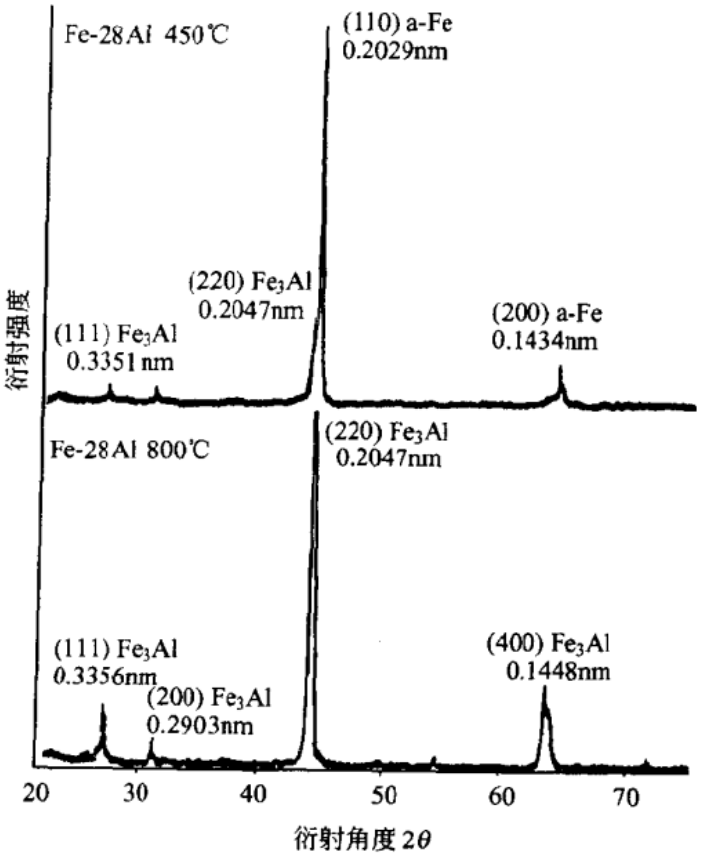


图 5-15　Fe-28Al 粉末（球磨 50h）在不同温度退火的 XRD 谱图

Fig. 5-15　XRD pattern of Fe-28Al (milled for 50h) annealing at different temperature

短的时间内不可能实现。当温度升至800℃时，由于超过了低共熔温度（655℃）和Al的熔点（660℃），产生了液相，Fe原子大量、快速溶入液相，在远低于固相反应的时间内，与Al反应形成金属间化合物。

为探明球磨时间对退火温度的影响，将不同球磨时间的Fe-28Al粉末在800℃下进行退火。由XRD谱图（图5-16），球磨1h的粉末在800℃退火后的产物为Fe_2Al_5和a-Fe。此与S. Gedevanishvili[130]利用未球磨的Fe、Al元素粉末合成铁铝金属间化合物的结果相类似。由前述分析，球磨1h的Fe-28Al粉末未实现合金化，主要成分仍为元素Fe和Al。在800℃下加热，Fe和Al原子通过原子扩散形成少量的Fe_2Al_5过渡相，随着温度升高，

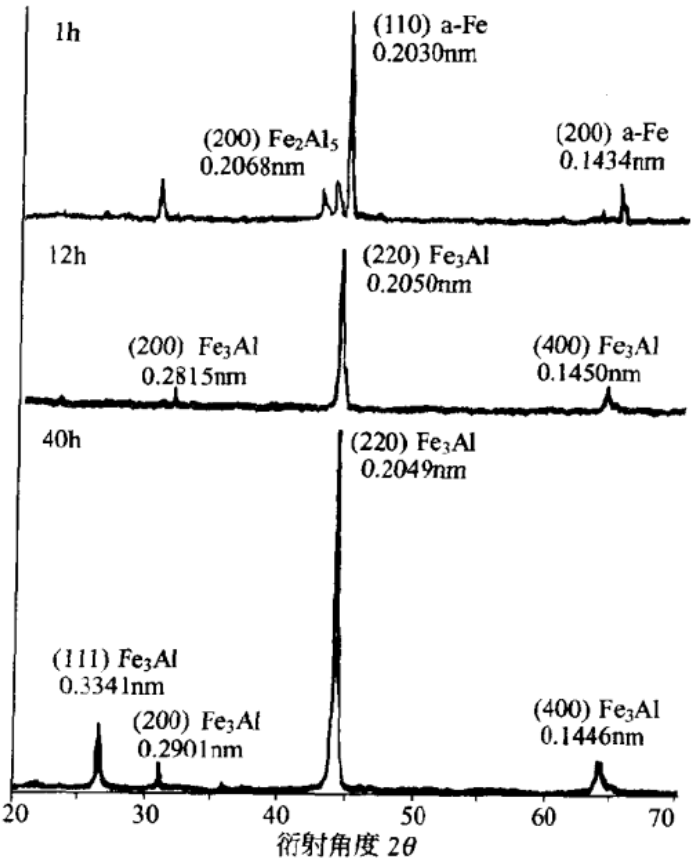


图5-16　不同球磨时间的Fe-28Al粉末在800℃退火的XRD谱图

Fig. 5-16　XRD patterns of Fe-28Al powder with different milling time annealing at 800℃

Fe_2Al_5 将继续与 a-Fe 反应生成 Fe_3Al 金属间化合物。球磨 12h 和 40h 的粉末在相同温度下退火均得到 Fe_3Al 金属间化合物，此表明球磨时间越长，在相同的退火温度下，越容易形成金属间化合物。当两种合金以扩散反应的形式形成金属间化合物时，生成何种金属间化合物，是稳态相或是亚稳过渡相，取决于形核及长大的动力学。最有可能形成的相结构是与成分和尺寸所对应的最低激活能的结构[11]，相比之下，Fe_2Al_5 的生成活化能低于 Fe_3Al 的相应值，因此，在 450℃退火处理时，Fe、Al 原子将通过扩散优先形成 Fe_2Al_5。当 Fe、Al 粉末经过长时间球磨后，情况发生了改变。高能球磨过程产生变形和加工硬化，伴随着严重的晶格畸变，并由于粉末的不断细化，产生大量的表面，这些过程将产生大量的畸变能和表面能，使原子的扩散速率加快。另外，机械球磨使 Fe、Al 粉末冷焊成复合粉，随着球磨时间延长，复合粉颗粒中 Fe、Al 层片厚度变小，使 Fe、Al 之间接触面积增大，扩散距离减小。这两方面效应都利用扩散反应的进行，降低了 Fe_3Al 的形成活化能，使 Fe_3Al 的形核和长大更易进行。基于以上分析，将 Fe_3Al 在退火过程中的形成情况总结于表 5-8。

表 5-8　Fe_3Al 在退火过程中的形成情况

Tab. 5-8　Fe_3Al formation during heating of Fe+Al powder mixtures

球磨时间/h	室　温	退火温度/℃		
		450	800	1000
1	Fe　Al	Fe　Al	Fe_2Al_5　a-Fe	Fe_3Al
40	a-Fe	a-Fe　Fe_3Al	Fe_3Al	Fe_3Al

Fe-28Al 粉末 800℃退火后的得到的 DO_3 型 Fe_3Al 有序结构的衍射花样如图 5-17 所示。除基体的（440）、（220）衍射斑点外，出现了（111）超结构衍射斑点，这些超结构衍射斑点为 DO_3 型有

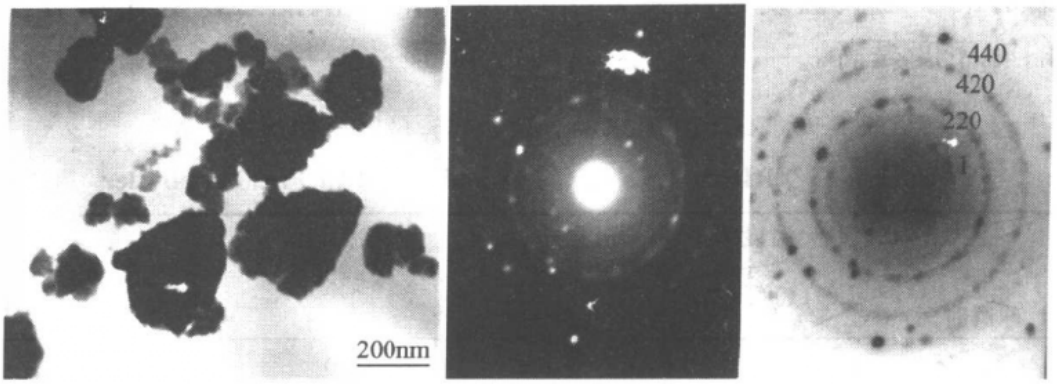


图 5-17　Fe-28Al 粉末（球磨 50h）退火（800℃，1h）后的选区衍射图及 TEM 形貌

Fig. 5-17　The electron diffraction patterns and TEM image of Fe-28Al powder milled for 50h annealing at 800℃ for 1h

序结构所特有[131]，说明在退火过程中实现了有序化转变。合金的有序化程度通常用“长程有序度参数”S来表示。当合金处于完全有序状态时，S为 1；当合金处于完全无序状态时，S为 0。对于 DO_3 型有序结构，其 S 可用式（5-9）表示[14]

$$S=k\sqrt{\frac{(I_S/I_F)_{dis}}{(I_S/I_F)_{hr}}} \tag{5-9}$$

式中，$(I_S/I_F)_{dis}$ 和 $(I_S/I_F)_{hr}$ 分别为超点阵衍射的强度 $[I(111)]$ 和基体衍射峰强度 $[I(220)]$；k 为常数。图 5-15 为 Fe-28Al 粉末在不同退火温度保温 30 min 后的 XRD 谱图。对每条谱线的（111）和（220）衍射线相对强度进行分析，结果如表 5-9 所示。延长球磨时间和提高退火温度将使 Fe-28Al 的有序化程度提高。金属间化合物的无序有序转变过程通常如下：首先是有序相形核，随后长大成有序块，各有序块的位向不一定相同，最后在不同有序块之间形成反相畴界，进一步的过程是有序块长大，与此同时，还可能有序畴内长程有序度增大，最终达到平衡的长程有序度。形核长大转变过程符合一般固态相变的动力学曲线。已有的研究表明，影响有序化速率的主要因素是有序无序能量差、原子扩散能力和合金成分[133~135]。在本文中，适当提高球

磨时间和退火温度将增大 Fe、Al 原子的扩散能力，从而使合金的有序度提高。

表 5-9　Fe-28Al 粉末中（111）与（220）的衍射分析

Tab. 5-9　XRD analysis of (111) and (220) of Fe-28Al powder

退火温度/℃ / $I(111)/I(220)$ / 球磨时间/h	390	450	800
1	0	0	0
12	0	1/100	2/100
40	2/100	3/100	8/100

5.2.4　热压烧结 Fe_3Al 块体材料的微观结构与力学性能

球磨 50h 并经 800℃退火的 Fe_3Al 粉体，在 1150℃下进行真空热压烧结。图 5-18 为热压烧结试样 XRD 谱图，图中的衍射峰对应于 Fe_3Al 金属间化合物。由 Fe-Al 相图可知[128]，对于化学计量的 Fe_3Al，烧结至 1000℃以上，将由 B_2 有序结构转变为 a-Fe 无序态。XRD 结果表明，高温无序态在冷却过程中发生有序化

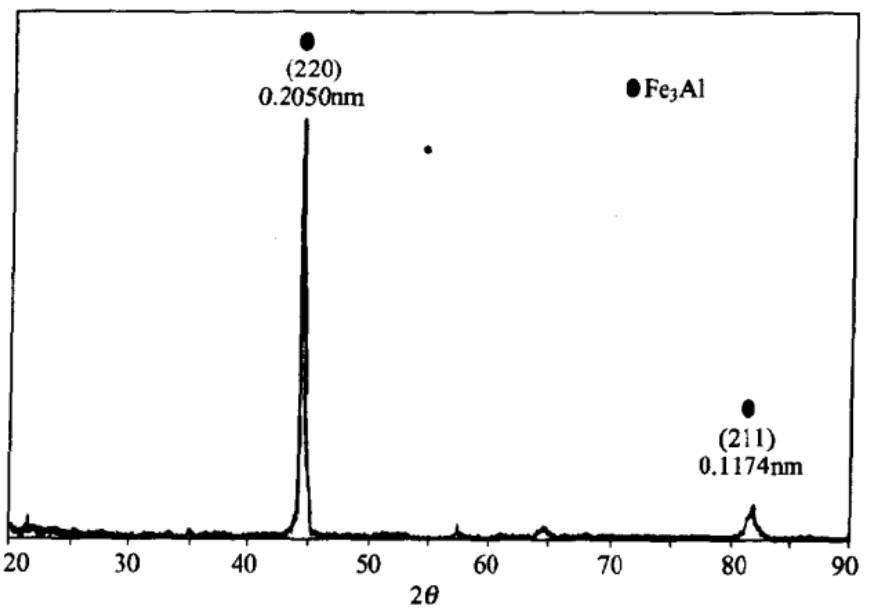
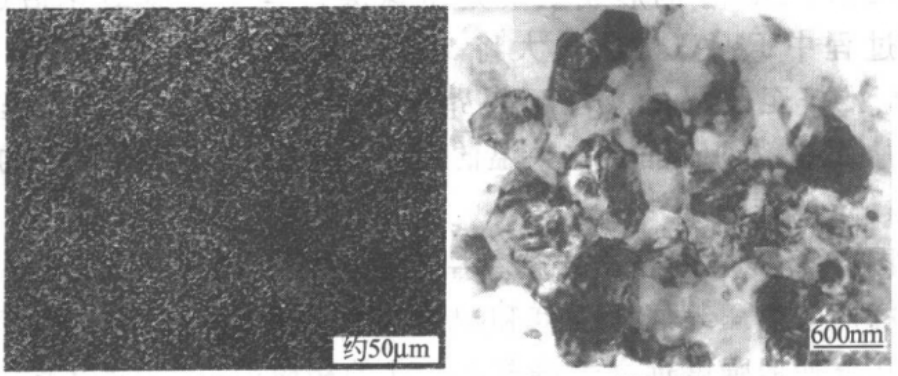


图 5-18　热压烧结试样的 XRD 谱图

Fig. 5-18　X-ray diffraction patterns of hot-pressed compact

转变，这是由于 B_2 具有较快的有序化速度，即使淬火快冷也不能抑制 bcc→B_2 有序转变[129]。B_2 有序畴块首先在 bcc 无序合金中形核长大，当温度继续降低，在 B_2 有序畴块内进一步产生更细的 DO_3 有序畴块，由于此转变进行得较慢，再加上 Debye-Wall 因子，Lorentz 偏振因数以及吸收因数等因素的影响[19]，XRD 中(111)、(200) 超点阵衍射峰强度较弱（图 5-16），这表明随炉冷却后得到的 Fe_3Al 主要为有序度较低的 B_2 结构。此外，较低的有序度还可能与 MA 过程导致的轻微氧化有关。氧化的存在使合金成分偏离当量成分，而对于亚当量成分的晶体结构，有序化程度将会降低[129]。

图 5-19 是球磨 50h 的 Fe-28Al 粉末在 1150℃热压烧结后典型试样的微观形貌。由图可见，热压烧结后试样的晶粒尺寸在 0.8μm 左右，用阿基米德法测得试样的相对密度达到了 98% 以上。

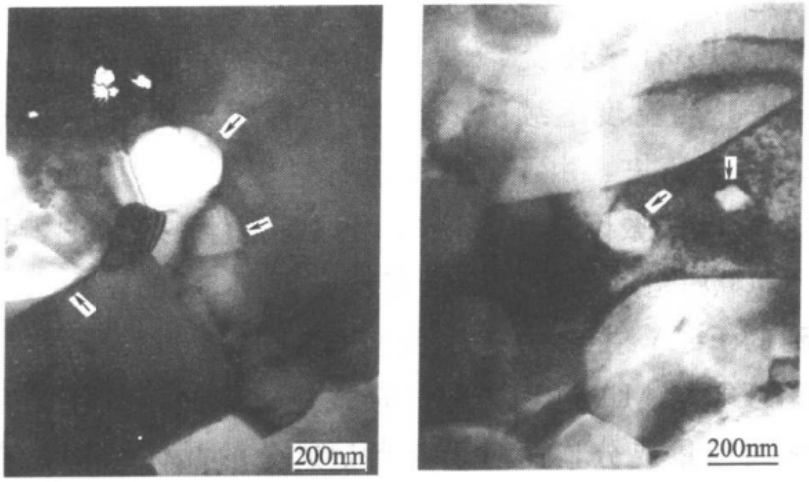


(a) 低倍SEM　　(b) TEM

图 5-19　热压烧结试样的微观形貌

Fig. 5-19　SEM and TEM image of hot-pressed compact

此外，在典型试样的 TEM 观察中发现（图 5-20），在具有灰黑色衬度的 Fe_3Al 粒子内部［图 5-20 (a)］和晶粒边界［图 5-20 (b)］弥散着与基体衬度明显不同的粒子，弥散粒子的尺寸在 100～200nm 之间，EDS 成分分析［图 5-21(a)］表明该弥散相主要由 Al、O 组成，固溶有微量的 Fe，由其原子比可推断为



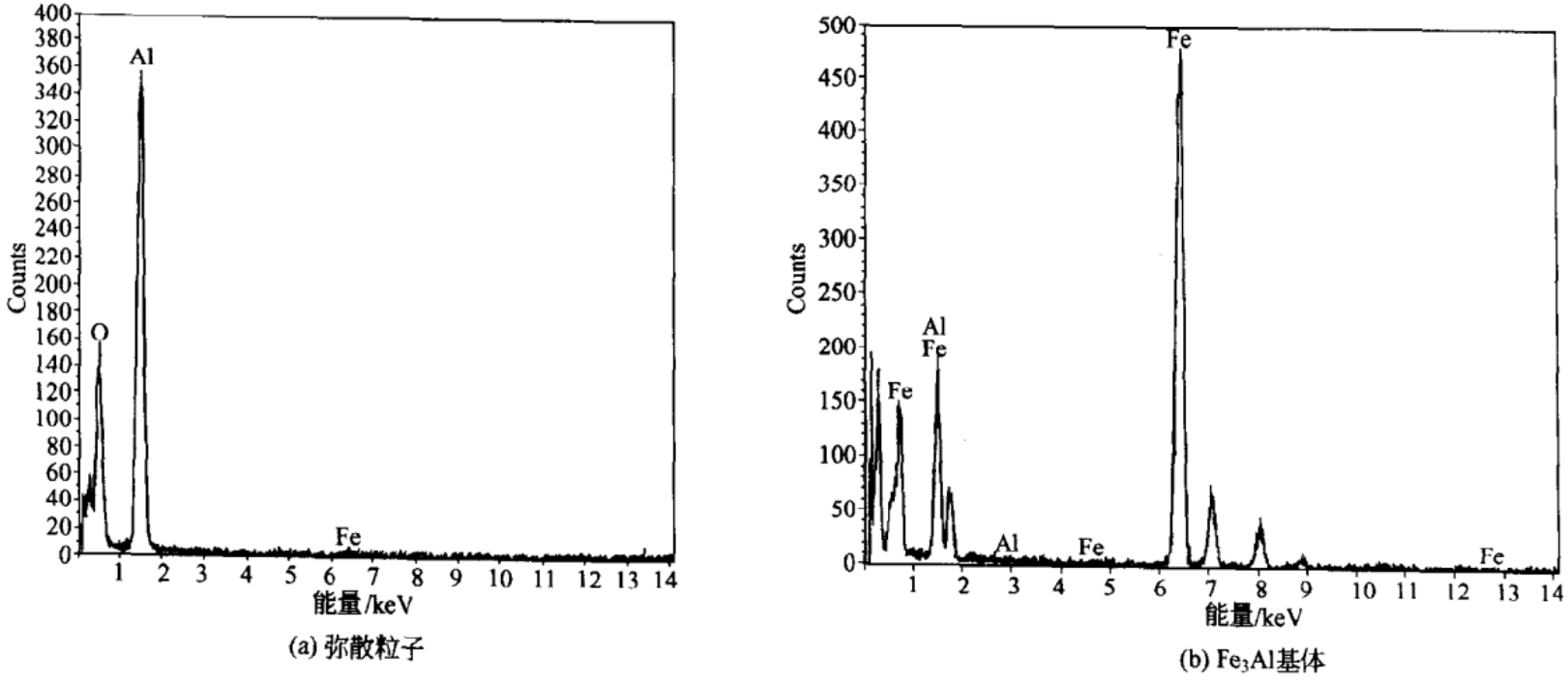
(a) 晶界处　　(b) 晶内

图 5-20　位于 Fe_3Al 晶界处及晶内的 Al_2O_3 的 TEM 照片

Fig. 5-20　TEM micrograph of Al_2O_3 at interface and in Fe_3Al

Al_2O_3。由取自基体 Fe_3Al 的 DES 谱［图 5-21(b)］可看出，Fe、Al 的原子比约为 78∶22，偏离了 Fe、Al 元素粉末的化学配比(72∶28)。Al_2O_3 的形成主要是由球磨过程中轻微氧化造成的，烧结过程中 Fe_3Al 快速长大将 Al_2O_3 包裹其中形成内晶，或将 Al_2O_3 推挤至晶界处。位于晶界处的第二相粒子可钉扎基体晶界，从而有效抑制晶界在高温的迁移，对 Fe_3Al 晶粒尺寸的稳定起到一定的作用。

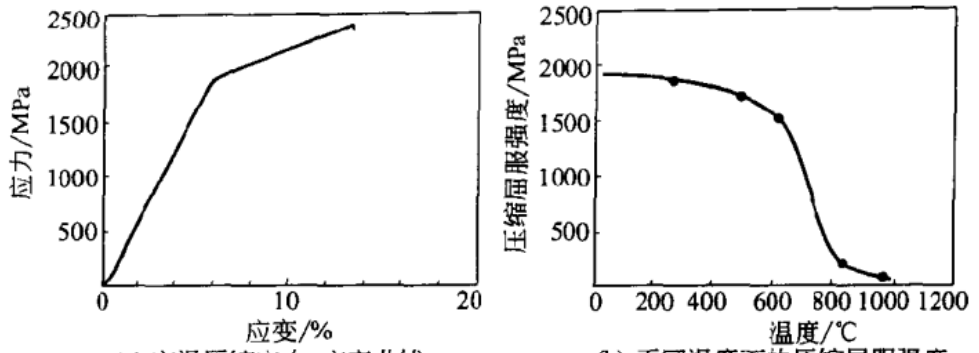
图 5-22 为烧结后试样的室温压缩性能，由图可见，Fe_3Al 烧结试样的室温压缩屈服强度和屈服应变分别为 1900MPa 和 14%，其中压缩屈服强度远高于铸态 Fe_3Al 的相应值 (650MPa)[138]，为后者的 3 倍。Fe_3Al 烧结试样的压缩屈服强度随着温度的升高呈下降趋势，但在 600℃之前，压缩屈服强度下降不明显。值得一提的是，对于 Fe_3Al 烧结试样，未观测到铸态 Fe_3Al 常见的屈服强度反常行为，这可能是由于 Fe_3Al 有序度较低，当温度升高时，没有出现明显的有序—无序转变。在 Zhu Su-Ming[139] 的研究中也出现了相似的结果。表 5-10 示出了 Fe_3Al 的室温断裂韧性、抗弯强度和硬度。与铸态 Fe_3Al 相比，热压烧结 Fe_3Al 的断裂韧性提高了 22%，硬度为铸态的 2.5 倍。



(a) 弥散粒子　　(b) Fe_3Al基体

图 5-21　弥散粒子、Fe_3Al 基体的 EDS 谱

Fig. 5-21　Typical EDS from disperoid phase and Fe_3Al matrix



(a) 室温压缩应力-应变曲线　　(b) 不同温度下的压缩屈服强度

图 5-22　块体 Fe_3Al 的室温压缩应力-应变曲线和在不同温度下的压缩屈服强度

Fig. 5-22　Room temperature compression stress-strain curves and compressive yield strength as a function of temperature of compacted Fe_3Al

表 5-10　块体 Fe_3Al 的室温断裂韧性、抗弯强度和硬度（HRC）

Tab. 5-10　Room temperature fracture toughness, bending strength and hardness (HRC) of compacted Fe_3Al

材　料	断裂韧性 /MPa·$m^{1/2}$	抗弯强度/MPa	硬度(HRC)	数据来源
Fe_3Al	49	1300	61	本工作
Fe_3Al (cast)	40	—	24	[20],[22]

图 5-23 为试样的室温弯曲断口形貌。从图中可看出，室温下的弯曲断裂特征呈穿晶韧性断口，此与铸态 Fe_3Al 的断口特征明显不同，后者室温下的拉伸断裂特征呈典型的穿晶解理特征[141]。

由上述结果可见，热压烧结 Fe_3Al 的力学性能较铸态有了明显提高。分析认为，力学性能的提高是以下几方面因素共同作用的结果：①有序度的影响。由前述分析，在热压烧结后的 Fe_3Al 的 XRD 谱图中，(111) 及 (200) 的超衍射峰强度较弱，表明 Fe_3Al 的有序度较低，有序度的降低将使单胞变小，位错运动柏氏矢量减小，位错的滑移和交滑移相对容易进行，有利于减少应力集中和裂纹形核。同时，无序度增加将使晶界本征脆性减小，使塑性提高。

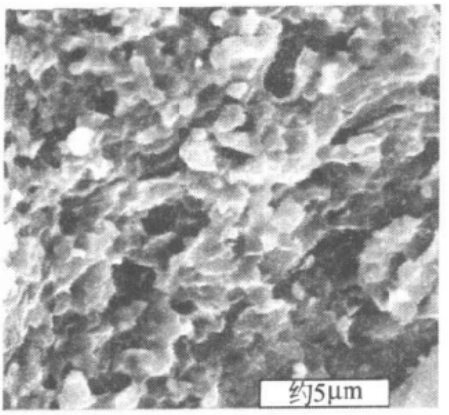


图 5-23　Fe_3Al 测断裂韧性试样的室温断口

Fig. 5-23　Room fracture surface of compacted Fe_3Al after measuring of fracture toughness

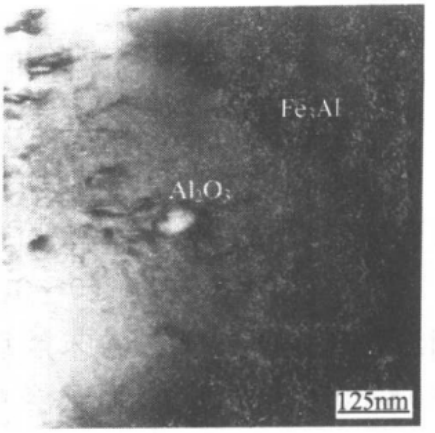


图 5-24　Al_2O_3 粒子对基体位错的钉扎

Fig. 5-24　Pin of dislocation of matrix by Al_2O_3

②晶粒细化效应。热压烧结 Fe_3Al 的晶粒粒径为 500～1000nm，晶粒细化将有效改善材料塑性变形能力，这是因为晶粒越细，晶界比例越大，在晶界附近区域容易产生多滑移，因此产生塑性变形所要求的晶粒转动越小，并且能减小 Von Miss 条件的约束。再者，随着晶粒尺寸的减小，晶粒内位错塞积数目减少，大大减少了应力集中，从而推迟微坑和微裂纹的形成，使材料充分发挥塑性变形的潜能。同时，细晶化使晶界的密度增高，在晶界区域扩散系数较大，存在着大量的短程快扩散路径，正是这些快扩散过程使得变形过程中一些初发的微裂纹能够迅速弥合，从而一定程度避免了脆性断裂的发生。此外，晶粒尺寸的减小可增加裂纹扩展路径，裂纹扩展穿过晶界将改变方向，晶粒越细，裂纹的转折越多，裂纹扩展所消耗的能量越大，使韧性提高。③内晶 Al_2O_3 的强化效应。存在于 Fe_3Al 晶粒内的 Al_2O_3 弥散相对位错产生交互钉扎作用（图 5-24），带来强化效应。④组织均化。由于在机械合金化过程中 Al 均匀弥散于 Fe 中，且随着球磨的进行，形成均匀的固溶体，通过热压烧结后得到了机械性能均一的组织，而采用传统熔铸工艺制备 Fe_3Al 合金时，易出微观偏析和晶界偏析，使材料的强度和硬度低于理论值。

从上述分析可知：

① Fe、Al元素粉末在机械合金化过程中形成无序 a-Fe（Al）过饱和固溶体。粉末的粒度随球磨时间的增加而减小，经50h球磨后可得到粒径为30nm的预合金粉末。球磨过程中晶粒细化和微观应变同时存在，且微观应变随球磨时间增大而增大。

② 在球磨的初期（0～30h），急剧的加工硬化（晶格畸变）和固溶强化是Fe-28Al粉末硬度迅速增加的主要原因。在球磨后期（30～50h），由于Al原子溶入Fe的过程逐渐完成，纳米晶过饱和固溶体的成分不再变化，固溶强化效应逐渐减弱，晶粒细化是硬度上升的主要原因。

③ 在相同退火温度下，Fe_3Al的形成与球磨时间密切相关。球磨时间越长，球磨过程产生的变形、加工硬化及晶格畸变越严重，因此将产生更多的畸变能和表面能，原子的扩散速率随之加快，这有利于退火过程中Fe_3Al的形核和长大。

④ 球磨50h的Fe-28Al粉体在800℃退火1h可得到DO_3结构的有序Fe_3Al金属间化合物。

⑤ Fe_3Al粉体在1100℃下热压烧结可制得相对密度大于98%，晶粒尺寸为800nm的块体材料；Al_2O_3晶粒分布于基体Fe_3Al的晶界处和晶内。晶界处的Al_2O_3可抑制Fe_3Al晶粒的长大。

⑥ Fe_3Al块体材料的室温压缩屈服强度和压缩应变分别为1900MPa和14%，洛氏硬度HRC为61，室温抗弯强度和断裂韧性K_{IC}分别高达1300MPa和49MPa·$m^{1/2}$。Fe_3Al块体材料优异的室温力学性能来源于晶粒细化和组织均化。

5.3 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$复合材料致密化过程

在陶瓷基复合材料的制备过程中，烧结是材料获得预期的显微结构及力学性能的关键工艺。烧结工艺的选择主要取决于复合材料中基体与增强相的化学键类型、粉末颗粒尺寸分布等因素。当第二相含量较高，颗粒尺寸较大时，采用常规的无压烧结往往很难获得高密度的材料。相比之下，由于热压烧结在烧结过程中施以外压，因此

对提高材料的致密度、降低烧结温度及抑制晶粒生长有着显著的效果。一般认为，由于增加了外压力的因素，热压烧结致密化机理相对无压烧结更为复杂。描述热压烧结致密化的模型至少存在两类[142]：塑性流动致密化机制和扩散致密化机制。在烧结的初期，塑性流动引起的颗粒重排是主要致密化机制，而烧结后期则以扩散迁移为主。

基体 ZrO_2(3Y)和增韧相 Fe_3Al 在性质上存在着诸如化学键类型、熔点、粉末起始粒度、扩散系数、晶粒生长活化能等差异。这些差异的存在使复合材料的烧结具有相对于单相陶瓷更为复杂、本体系所独有的特征。研究 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合粉末致密化过程的现象及机理，了解热压烧结动力学及影响烧结因素对控制和改进材料的性能有着重要的实际意义。本实验采用多功能烧结炉研究了 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料在热压烧结中的致密化过程。

5.3.1 原料和烧结

ZrO_2(3Y)粉体为江苏泰兴纳米材料有限公司生产。粉体的物相主要为四方相及少量的单斜相［图 5-25(a)］。粉体分散性较好(图 5-26)，平均粒度为 30nm，粒径分布见图 5-27。所选 Fe_3Al 粉为机械合金化及 800℃焙烧合成（实验过程见 5.2.4 节），焙烧后的粉体物相为 DO_3 结构的 Fe_3Al［图 5-25 (b)］，粉体的平均粒度为 90nm 左右（图 5-28），由于机械合金化特点所决定，Fe_3Al 的粒径分布较 ZrO_2 宽（图 5-29）。

将 ZrO_2(3Y)和 Fe_3Al 粉按如表 5-11 所列比例称量后，加入少量的分散剂（无水乙醇），采用湿法球磨进行混合。用 ϕ42mm 钢模对 ZrO_2（3Y）、Fe_3Al 混合粉末进行冷压成型，成型压力为 180MPa。冷压块在多功能烧结炉（日本富士电波工业株式会社）进行热压烧结，升温速率 50℃ · min^{-1}，真空度为 3×10^{-3}Pa，样品在 500℃ 除气 30min。分别在 1100℃，1200℃，1300℃，1350℃，1400℃下热压，保压时间 0.5～1h，保温时间 0.5～4h，压力 20～40MPa。烧结炉带有高度仪，可显示压机冲头的下降高度。本节采用 $\Delta L/L_0$（ΔL 为冲头压下距离；L_0 为压坯原始高度）来表征压坯的线收缩率的变化。

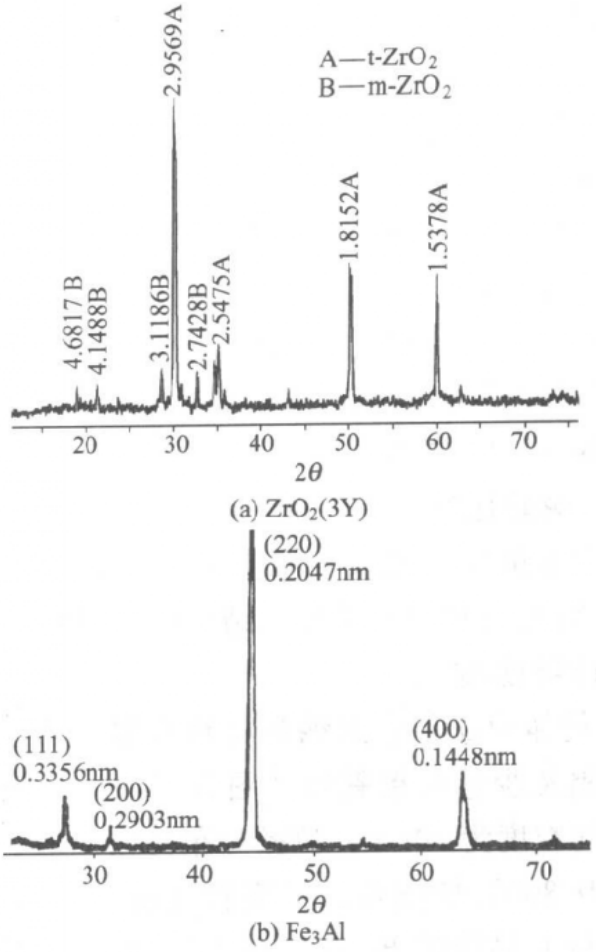


图 5-25　ZrO_2（3Y）粉体的 XRD 谱图

Fig. 5-25　XRD pattern of ZrO_2(3Y) powder

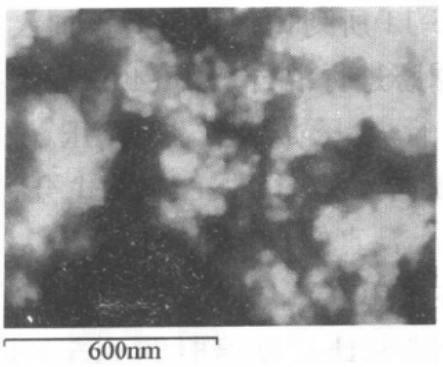


图 5-26　ZrO_2(3Y) 粉体的 TEM 像

Fig. 5-26　TEM micrograph of ZrO_2(3Y) powder

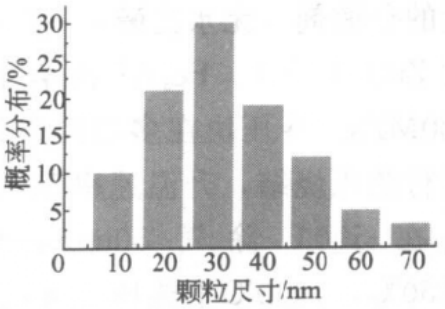


图 5-27　ZrO_2(3Y) 粉体的粒径分布

Fig. 5-27　The grain distribution of ZrO_2(3Y) powder

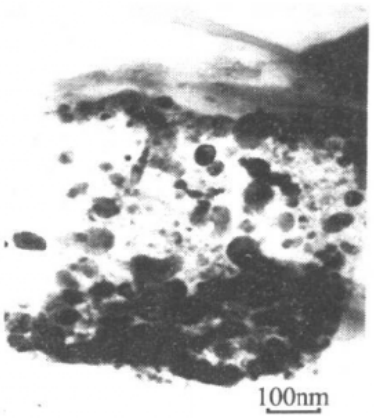


图 5-28　Fe_3Al 粉体的 TEM 像

Fig. 5-28　TEM micrograph of Fe_3Al powder

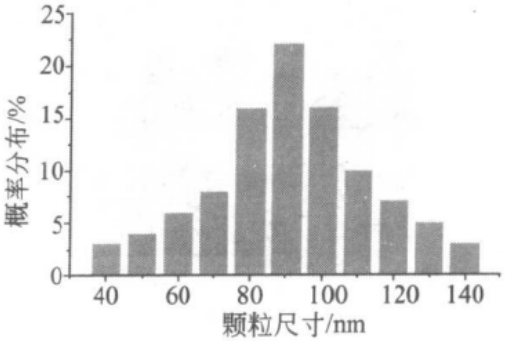


图 5-29　Fe_3Al 粉体的粒径分布

Fig. 5-29　The grain distribution of Fe_3Al powder

表 5-11　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的组成（体积分数）/%

Tab. 5-11　Composition of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composites

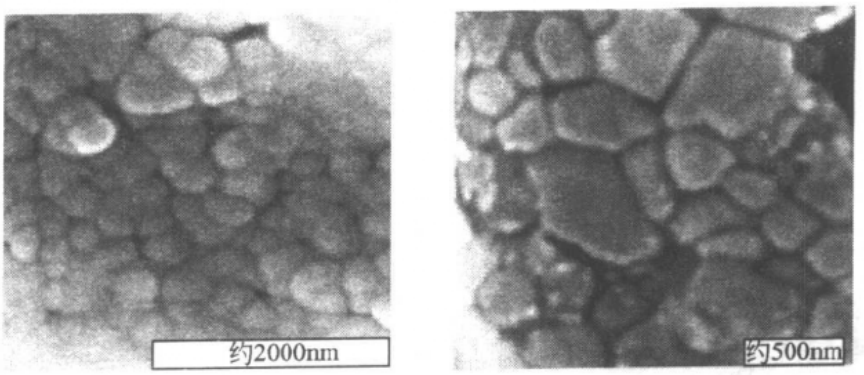
材　料	ZrO_2(3Y)	ZF10	ZF20	ZF30	ZF40	ZF60	Fe_3Al
Fe_3Al	0	10	20	30	40	60	100
ZrO_2(3Y)	100	90	80	70	60	40	0

烧结后的样品经打磨后，用 Archimedes 法测样品的相对密度。样品抛光后在 1250℃进行热蚀刻，用 SEM 观察晶粒尺寸，具体步骤为：测量抛光截面的平均截线长度 G_x 后，利用式（5-10）计算平均晶粒尺寸 G[143]

$$G=1.56G_x \tag{5-10}$$

5.3.2　热压烧结致密化过程晶粒生长分析

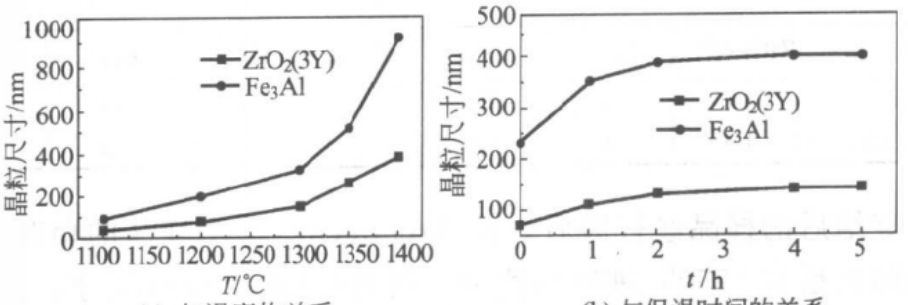
图 5-30 为 ZrO_2(3Y)/40%(体积分数)Fe_3Al 复合材料在不同温度下的 SEM 照片。由图可见，当复合材料在 1400℃完全致密时，复合材料中 ZrO_2 和 Fe_3Al 的晶粒尺寸分别为 0.35μm 和 0.95μm，分别为起始粉末粒径的 8.75 倍和 10.5 倍。图 5-31 为 ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料的晶粒尺寸分别与烧结温度及保温时间的关系曲线。由图可见，不论是在升温过程还是保温阶段，Fe_3Al 的晶粒生长速度都快于基体 ZrO_2。



(a) 1350℃　　(b) 1400℃

图 5-30　ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料抛光截面的扫描电镜照片

Fig. 5-30　Scanning electron micrographs for grain size analysis at the cross-section of ZrO_2(3Y)/40vol%Fe_3Al composites sintering



(a) 与温度的关系　　(b) 与保温时间的关系

图 5-31　ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 的晶粒尺寸与温度的关系及 1200℃时晶粒尺寸与保温时间的关系

Fig. 5-31　The grain size of ZrO_2(3Y)/40vol% Fe_3Al as a function of temperature and the grain size as a function of hold time hot-pressed sintering at 1200℃

由烧结过程晶粒生长理论[144]，晶粒生长以晶粒表面自由能差为驱动力，在晶粒生长的同时伴随着总的晶界能的减少和系统能量降低。在烧结的中、后期，晶界在曲率半径不同引起的自由焓差的驱动下向自身的曲率中心移动，直至晶界平直化，界面两侧自由焓相等为止。此过程伴随着某些小晶粒的消失和大晶粒的长大。根据

Brook 晶粒生长动力学模型[145]，在等温过程中晶粒生长规律可表示为

$$D^n - D_0^n = Kt \tag{5-11}$$

式中，D_0、D 分别为 $t=0$ 和 $t=t$ 时的晶粒尺寸；n 和 K 为常数，其中 n 的取值取决于物质迁移途径：当晶粒异常长大时，$n=1$；当单系统的晶粒正常长大时，$n=2$；当第二相钉扎晶界时，$n=2$或 $n=3$；当晶粒生长通过连续的第二相（即液相烧结中的晶粒长大）扩散进行时，$n=3$；当晶粒生长受杂质阻滞时，$n=3$；当晶粒生长受气孔控制进行表面扩散时，$n=4$。$K=A\cdot\exp(-Q/RT)$，其中 A 为与原子跃迁有关的比例常数，A 正比于晶界扩散系数和界面能；Q 为晶粒生长的表观活化能；R 为气体常数，取 $8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；$T$ 为热力学温度。

由式（5-10）可知，晶粒生长速率取决于物质迁移机制和晶粒生长表观活化能的大小。增韧相 Fe_3Al 和基体 ZrO_2 的化学键类型不同，使两者的表观活化能存在差异，从而造成不同的晶粒生长速度。现利用式（5-11）分别对 ZrO_2 和 Fe_3Al 进行晶粒生长分析。首先需确定 n 值，在所研究的温度范围内（1100～1400℃），不论是 ZrO_2 基体或是增强相 Fe_3Al，均未出现晶粒异常长大现象，故 n 不取 1。同时，在这一温度范围内热压烧结时，复合材料的相对密度已达 93%以上，因此假设 $n=4$ 也很难说合理。烧结过程中，可根据 ZrO_2 的离子迁移速度，将位于 Fe_3Al 晶界上的 ZrO_2 对晶界迁移的影响分为两类：当 ZrO_2 跟随晶界迁移而且其速度较慢时，ZrO_2 粒子将从晶界脱离，留在 Fe_3Al 内形成内晶结构，此种情况对晶粒生长无影响，此时 $n=2$。反之，若 ZrO_2 的迁移速度快于晶界无第二相时的迁移速度，ZrO_2 将停留在晶界，对晶界产生钉扎作用，Fe_3Al 的晶粒生长由此受到阻滞，在此种情况下 $n=2$ 或 $n=3$。由图 5-25 可知，在 Fe_3Al 晶界处存在着 ZrO_2 粒子，但其在数量上远低于位于 Fe_3Al 晶内的 ZrO_2，因此 ZrO_2 对 Fe_3Al 晶界的钉扎作用不明显，故 $n=2$ 比较合理。

对于单相 ZrO_2(3Y)，文献报道 $n=2$ 或 $n=3$ 都能很好地解释

其中、后期的晶粒生长[146~149]。考虑到本体系的 ZrO_2 的晶粒生长过程中，Fe_3Al 可作为第二相杂质存在于体系中，因此 $n=3$ 比较合理。根据 ZrO_2 和 Fe_3Al 各自所取 n 值可分别得到下式。

对于 Fe_3Al

$$\frac{D^2-D_0^2}{t}=A_1\exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \tag{5-12}$$

$$\ln\frac{D^2-D_0^2}{t}=-\frac{Q_1}{RT}+\ln A_1 \tag{5-13}$$

对于 $ZrO_2(3Y)$

$$\frac{D^3-D_0^3}{t}=A_2\exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \tag{5-14}$$

$$\ln\frac{D^3-D_0^3}{t}=-\frac{Q_2}{RT}+\ln A_2 \tag{5-15}$$

式 (5-12) 和式 (5-15) 中 Q_1/R、Q_2/R 分别为直线 $\ln\dfrac{D^2-D_0^2}{t}$—$1/T$ 及直线 $\ln\dfrac{D^3-D_0^3}{t}$—$1/T$ 的斜率。不同烧结条件下，晶粒尺寸与烧结温度的关系曲线见图 5-32，对图中各实验点进行线性回归处理，然后求出直线斜率，即可求出 Fe_3Al 及 $ZrO_2(3Y)$ 各自的晶粒生长活化能 Q。

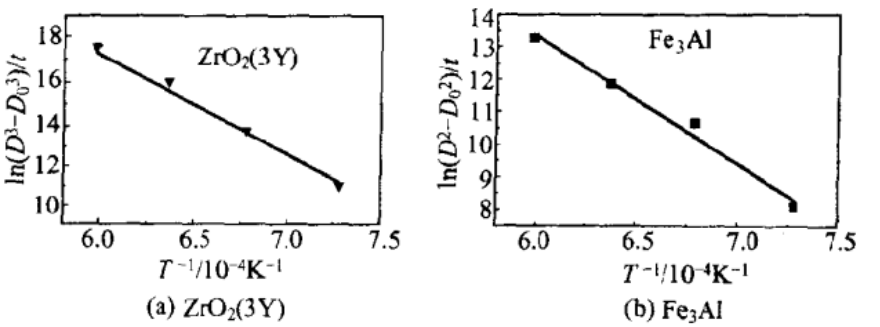


图 5-32　T^{-1} 与 $\ln(D^n-D_0^n/t)$ 的关系

Fig. 5-32　Relation between T^{-1} and $\ln(D^n-D_0^n/t)$

实验数据经回归处理得到回归直线方程。

Fe_3Al

$$\frac{D^2-D_0^2}{t}=-25550.6\frac{1}{T}+31.5 \qquad \text{相关系数 } r=0.9881 \tag{5-16}$$

ZrO_2(3Y)

$$\frac{D^3-D_0^3}{t}=-33498.3\frac{1}{T}+41.6 \quad \text{相关系数 } r=0.9853 \tag{5-17}$$

由式（5-16）、式（5-17）求出在本实验条件下 Fe_3Al 和 ZrO_2（3Y）的晶粒生长活化能分别为 212kJ·mol^{-1}和 250kJ·mol^{-1}。其中 ZrO_2（3Y）的晶粒生长活化能低于无压烧结的活化能（281 kJ/mol）[150]。对于无压烧结，晶粒生长是通过原子越过晶界实现的，晶粒生长的活化能的值在晶界扩散和晶格扩散的活化能之间，并接近晶界扩散活化能。热压烧结过程中，晶粒生长以与无压烧结相同的晶界迁移机制进行，但由于存在外压的作用，扩散迁移在应力作用下被加速，故在相同温度下，热压烧结条件下的晶粒生长速度快于无压烧结。本文计算的热压烧结 ZrO_2 晶粒生长活化能（250kJ·mol^{-1}）略小于无压烧结的活化能，与以上分析是吻合的，这也表明前面的假设 $n=3$ 是合理的。有关 Fe_3Al 在热压条件下的晶粒生长活化能数据未见有文献报道，因此无法进行对比。晶粒生长是受扩散控制的过程，Fe 原子在 Fe-Al 中的扩散活化能为 265kJ·mol^{-1}，Al 原子在 Fe-Al 中的扩散活化能为 300kJ·mol^{-1}[151]，晶粒生长将受到两者中较慢的 Al 原子的扩散控制。相比之下，本研究计算结果高于 Al 在 Fe-Al 中的扩散活化能，这一方面由于是热压力的作用加速了扩散，使活化能降低；另外，本文的 Fe_3Al 由机械合金化合成，Fe-Al 粉末在高能球磨过程中经变形、冷焊合、断裂、复合，比表面积及内部的空位、位错、层错等缺陷增加，粉末的活性增大，这些效应将降低 Fe_3Al 中 Fe 和 Al 原子的扩散活化能，进而使晶粒生长表观扩散活化能降低。

5.3.3 晶粒生长与相对密度的相互关系的分析

图 5-33 为 ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料晶粒尺寸与相对密度的关系曲线。由图可见，在相对密度为 95%

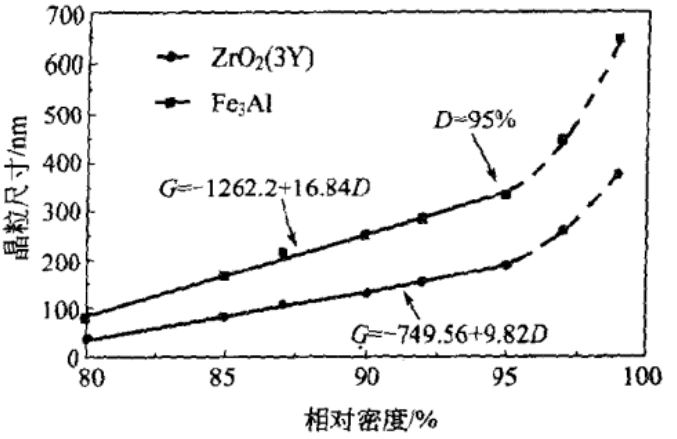


图 5-33 ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料晶粒尺寸与相对密度的关系

Fig. 5-33 Relative density of the ZrO_2(3Y)/40vol% Fe_3Al composites as a function of grain size

(1200℃) 之前，晶粒尺寸与相对密度呈线性关系，而当相对密度大于 95%，线性关系不再成立，在相对密度接近 100%时，晶粒生长明显加快。

Hague、Liao 及 Kim[152~155]等研究认为，对于热压条件下的超细粉末，由于在最初阶段晶粒生长和致密化几乎同时产生，因此粉末的烧结只存在烧结中期和烧结末期两个阶段，烧结初期几乎是可忽略的。在烧结的中期，晶粒尺寸随着相对密度近似呈线性增加，即存在以下关系

$$G=aD+b \tag{5-18}$$

式中，G 为晶粒尺寸；D 为相对密度；a 和 b 为常数。

Liao[154]基于表面扩散是烧结末期气孔排除的主要机制，提出了在热压条件下烧结末期的晶粒生长方程

$$G=\frac{25D_s\delta_s\gamma_b\Omega}{G^3kT(1-D)^{4/3}} \tag{5-19}$$

式中，D_s，δ_s 和 γ_b 分别为表面扩散率、表面扩散的有效能和晶界能；k 为 Boltzman 常数；D 为相对密度；T 为绝对温度；Ω 为原子体积。

将本实验数据按式（5-18）进行拟合处理，分别得到 ZrO_2 和 Fe_3Al 在烧结中期晶粒尺寸与相对密度的关系式。

对于 ZrO_2

$$G=-749.56+9.82D \qquad r=0.9895 \qquad (5\text{-}20)$$

对于 Fe_3Al

$$G=-1262.2+16.84D \qquad r=0.9906 \qquad (5\text{-}21)$$

$ZrO_2(3Y)/40\%$（体积分数）Fe_3Al 复合材料在烧结中期晶粒尺寸与相对密度呈线性关系，这一现象表明在此阶段晶粒生长与致密化以同样的物质迁移机制进行。烧结过程晶粒生长是受颗粒间尺寸的自由焓的差异所驱动，而气孔收缩的驱动力为烧结压应力。一般认为，在烧结中期，晶界扩散是不可能的机制[15]，体积扩散与晶粒生长无关，而此时气孔已相互连通形成网络，所以表面扩散可能是此阶段晶粒生长与致密化的共同机制。

当相对密度大于 95%，晶粒尺寸与相对密度的线性关系不再成立，此变化表明晶粒生长与致密化以不同的扩散机制进行。一般认为，在烧结末期晶界迁移是导致晶粒生长的主要机制，表面扩散是气孔排除的主要机制。由式（5-19），在烧结末期，晶粒尺寸取决于表面扩散系数、表面扩散的有效深度、温度及晶界能等因素，因而晶粒尺寸与相对密度往往不呈线性关系。

5.3.4 热压过程的变形行为

图 5-34 为不同温度下，线收缩率与保压时间的关系曲线。从图中可看出，在所研究的热压烧结温度范围内，坯体大量快速的变形均发生在开始加压的 20min 之内，随着保压时间的延长，变形速率明显变缓，并趋于稳定。从这一角度考虑，保压时间控制在 30min 较为合理。从图 5-34 中还可看出，在相同保压时间下，变形量随着温度升高而增大。

热压过程的变形行为可结合热压烧结原理得到解释。一般认为，热压过程的物质迁移方式同时存在以下两种形式[157]：①在外压作用下物质进行塑性流动，导致颗粒的相对滑移和重排，气孔被“压碎”，带来迅速致密化。②在表面能作用下，以固相扩散迁移完

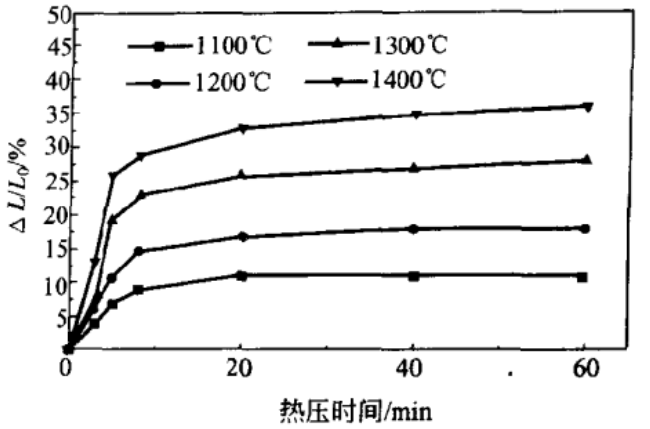


图 5-34 ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料的线收缩与热压时间的关系

Fig. 5-34 Liner shrinkage of ZrO_2(3Y)/40vol%Fe_3Al composite as a function of hot-press time

成致密化。大量的研究表明，在热压的不同阶段，物质迁移的方式有所不同。在热压初期，当外压开始实施时，颗粒在外压作用下进行相对滑移、破碎和塑性变形，此阶段的致密化速率较高，坯体变形速率较快。图 5-34 中加压开始后的 5min 内即为坯体快速变形的阶段。由图 5-34 可见，随着温度的升高，此阶段坯体变形速率明显加快，这是由于此过程中坯体变形速率取决于材料的屈服强度极限和黏度，随着温度升高，坯体的屈服强度和黏度下降，颗粒间的相互滑移更易进行，从而使坯体变形速率加快。由图 5-34 可见，当外压施加至设定值（本试验为 40MPa）后，坯体变形速率逐渐变缓，表明致密化进入以塑性流动性质为主的热压中期，该过程主要是闭气孔的收缩，物质向空隙内壁迁移，此阶段的动力学可用默瑞热压方程式表示[158]

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{3P}{4\eta}(1-\rho) \tag{5-22}$$

积分得

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right)=\frac{3P}{4\eta}t+C \tag{5-23}$$

式中，ρ 为相对密度；η 为材料的黏度；P 为热压压力。由式

(5-23) 可见，热压中期的烧结速率随外压与材料黏度之比增加而增加。当热压达到恒定值之后，随着温度的升高，材料的黏度减小，致密化速率加快。观察图 5-34 可发现，当热压温度较低时，由于坯体黏度较高，坯体塑性流动较困难，因此当外压施加至恒定值 40MPa 后，随着热压时间的延长，线收缩率变化不明显。当热压温度较高时，坯体黏度降低，线收缩率在经历了第一阶段（在外压作用下的颗粒重排）的快速增加之后，随着热压时间的延长，线收缩率继续缓慢增长，温度越高，线收缩率增长速率越快。

图 5-35 为不同 Fe_3Al 含量的复合材料在相同的热压作用下，相对密度与烧结温度的关系曲线。由图可见，随着 Fe_3Al 含量的增加，烧结温度降低，即在相同的温度下，样品的相对密度随着 Fe_3Al 含量的增加而增大。此外，对热压后样品表面及中间部位抛光后进行 SEM 观察，发现单相 ZrO_2(3Y)样品的气孔存在轴向的不均匀分布，从两个表面向中心，气孔数目逐渐增多，呈梯度分布。这种气孔分布不均匀现象随着 Fe_3Al 的增加而减弱，当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，样品表面和内部的气孔分布规律一致，未观察到气孔的梯度分布现象。此现象表明 Fe_3Al 的存在缓解了气孔的不均匀分布。分析认为，单相 ZrO_2(3Y)样品表面和内部

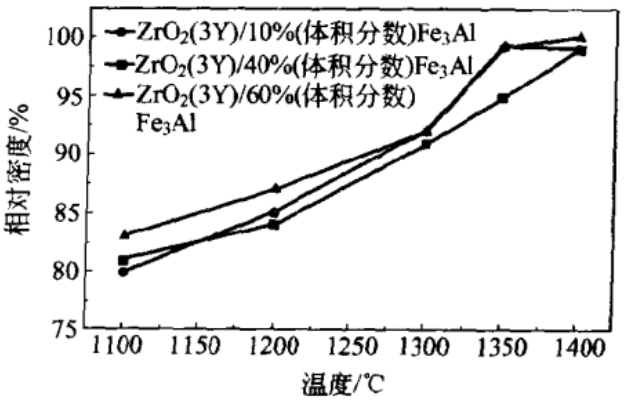


图 5-35 复合材料的相对密度与温度的关系曲线

Fig. 5-35 Relative density of composites as a function of sintering temperature

的颗粒进行塑性滑移的程度的差异，是造成气孔呈梯度分布的主要原因。在样品内部，由于表面能的驱动使颗粒发生烧结，颗粒之间结合紧密，不利于颗粒间的滑移，气孔不易有效排除；而在样品表面，由于冲头与样品表面存在摩擦力作用，削弱了颗粒间的作用力，使颗粒间的滑移较易进行，气孔比较容易排除，从而造成表面与内部气孔分布的差异。Fe_3Al的加入，使情况发生改变。由Fe-Al相图可知[159]，对于化学计量的 Fe_3Al，烧结至 1000℃以上，将由 B_2 有序结构转变为 a-Fe 无序态，温度继续升高，以 72%Fe28%Al（原子分数）为成分直线交液、固线于 $T_1=1420$℃，$T_2=1440$℃，说明此组成的 Fe_3Al 金属间化合物液相出现温度为 1420℃，固相全部熔化的温度为 1440℃。但实际上，由于 Fe、Al 元素粉末中低熔点杂质的存在，降低了体系的熔点。球磨后并经低温退火形成的 Fe_3Al 粉末与 ZrO_2(3Y) 粉末混合的 DSC 曲线在 1334℃出现了一个吸热峰［图 5-36（a)］，为了进一步确定该吸热峰的性质，对球磨 50h 的 Fe-Al 粉末进行了 DSC 分析［图 5-36（b)］，其 DSC 曲线除在 390℃出现无序 a 相通过 Al 原子有序重排和 APS 畴界移动，转变为有序 DO_3 的放热峰外，在 1338℃也出现了一个明显的吸热峰。ZrO_2/Fe_3Al 复合粉体和单相 Fe-Al 粉体在相同温度出现吸热峰，这一现象表明了此峰不是两相反应的吸热峰，而是体系产生液相的吸热峰。当烧结温度超过 1340℃左右时，体系将产生液相，液相量的多少取决于 Fe_3Al 的含量及烧结温度。由于液相的存在，使材料在相同温度下的黏度下降，颗粒之间的滑移变得容易进行，从而加速了致密化的完成。同时，液相的存在使材料内部的颗粒滑移较易进行，从而削弱了样品表面与内部颗粒塑性滑移的程度差异，使样品表面和内部的气孔分布趋于一致。Fe_3Al 对烧结的影响程度取决于液相量的多少。当 Fe_3Al 为 10%（体积分数）时，产生的液相较少，颗粒间界面主要是固体颗粒直接相接触的固-固界面，在固体界面与固体表面结合处存在少量的液相，在这种情况下，由于液相量的不足，对烧结的致密化将不产生很大的影响。随着 Fe_3Al 含量的增加，理论上液相量将随着增

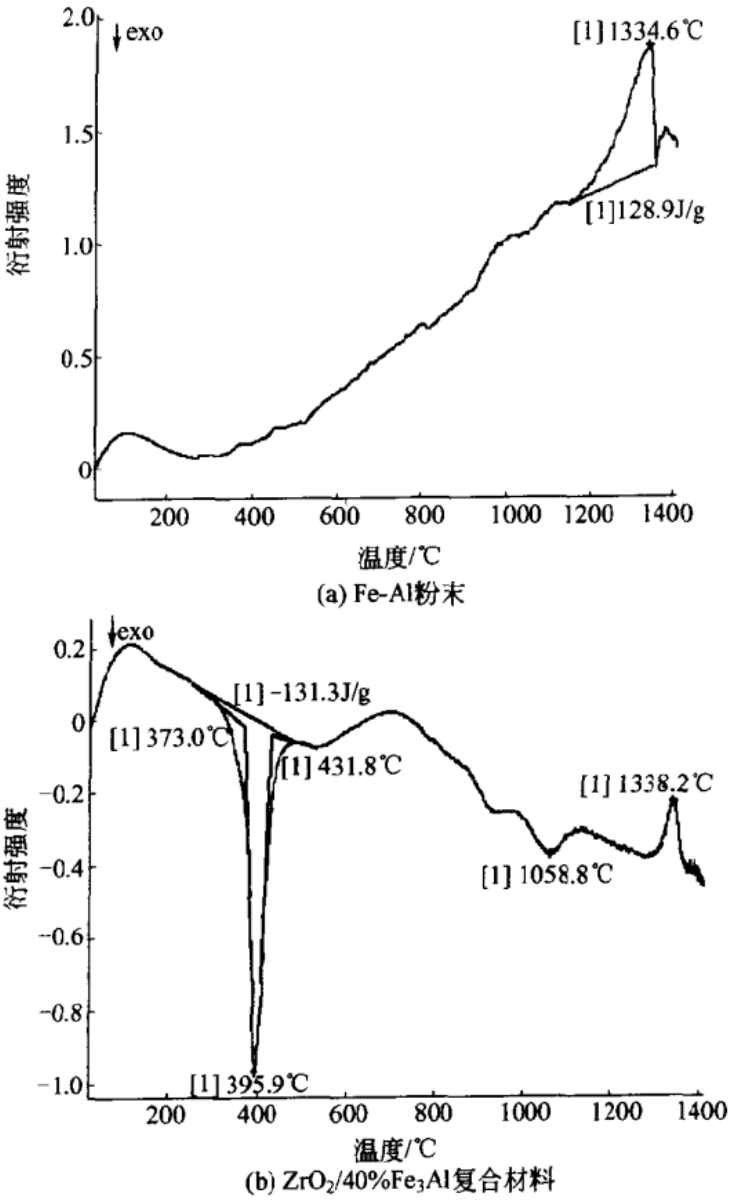


图 5-36　Fe-Al 粉末及 ZrO_2/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料的 DSC 图谱

Fig. 5-36　DSC curves for ZrO_2/40vol% Fe_3Al composite and Fe-Al powder

多，但由于完成致密化的温度为 1350℃，在此温度下，Fe_3Al 未完全熔化，因此实际产生的液相量有限。有限的液相只能存在界

面，而不能润湿 ZrO_2(3Y) 固相的表面。由于目前有关 Fe_3Al 金属间化合物及 ZrO_2 陶瓷表面能及界面能的数据甚少，无法对复合材料的界面润湿性做出定量估算，但从液相产生后复合材料致密化加快这一事实来看，Fe_3Al 液相对 ZrO_2 固相应该有较好的润湿性。

两者之间良好的润湿性除与两相的表面、界面能有关之外，真空烧结对提高液-固润湿性是有益的。在非真空及真空条件下，固-液接触角 θ 与 σ_i 的关系可分别表示为[160]

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{sg}-\sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \tag{5-24}$$

$$\cos\theta_0=\frac{\sigma_{so}-\sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \tag{5-25}$$

式中，θ，θ_0 分别为非真空、真空下的固-液接触角；σ_{so}，σ_{sg} 分别为固相放置于空气及真空中的表面能；σ_{sl} 和 σ_{lg} 为固-液界面能及液-气界面能。由于 $\sigma_{so}>\sigma_{sg}$，于是可得 $\theta_0<\theta$，这表明采用真空进行液相烧结时，其固-液接触角小于非真空烧结时的固-液接触角。因此，采用真空烧结可改善液相对固相的润湿条件，有利于熔融液相对固相的润湿。

适量的液相量虽可加快热压烧结下的致密化，但液相量并非越多越好，因为当体系的液相量较多时，在热压的作用下将被挤出热压模具，这一方面使样品的组成发生改变，另一方面挤出的液相粘连在模具上造成脱模困难。可通过调节烧结温度和保温时间控制液相量的多少，使之既有利于致密化的完成，又不至于因液相太多被挤出模具。由前述结果可知，在 1350℃保温 30min，复合材料的相对密度接近 100%，同时，试验中发现烧结过程中未出现液相挤出模具的现象，表明该条件为较为适宜的烧结条件。总结上述可知：

① ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料在热压烧结过程中 Fe_3Al 的晶粒生长速度快于基体 ZrO_2。Fe_3Al 和 ZrO_2(3Y) 的

晶粒生长活化能分别为 212kJ·mol^{-1}和 250kJ·mol^{-1}。

② 烧结中期，晶粒尺寸与相对密度呈线性关系，表面扩散是此阶段晶粒生长与致密化的共同的物质传输机制。在烧结末期，晶粒生长与致密化以不同的扩散机制进行，晶粒尺寸与相对密度的线性关系不再成立。

③ 在热压阶段，坯体大量快速的变形均发生在开始加压的 20min 之内，随着保压时间的延长，变形速率明显变缓，并趋于稳定。当热压力达到恒定值之后，随着温度的升高，材料的黏度减小，致密化速率加快。

④ 当烧结温度超过 1340℃左右时，体系将产生液相，液相量的多少取决于 Fe_3Al 的含量及烧结温度。由于液相的存在，使材料的黏度下降，颗粒之间的滑移变得容易进行，从而加速了致密化的完成。

⑤ 在 1350℃保温 30min，复合材料的相对密度接近 100%，且试验中发现烧结过程中未出现液相挤出模具的现象，此条件为复合材料较为适宜的烧结工艺条件。

5.4 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的力学性能及微观结构

在 5.3 节中，对 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的制备进行了研究，本节将在此基础上，着重分析复合材料的力学性能和显微结构特点，包括复合材料的各项室温力学性能指标（抗弯强度、断裂韧性及硬度）、断裂模式、Fe_3Al 在 ZrO_2 基体中的分布状态、界面微结构及界面结合状态等。实验所用的 ZrO_2 和 Fe_3Al 粉末的各项性能指标、复合材料的组成配比及烧结工艺见 5.2.4 节。烧结后的样品经粗磨后用内圆切割机切成长方条试块，采用三点弯曲法测试样的抗弯强度，试样尺寸为 3mm×4mm×36mm；用单边切口梁法（SENB）测定断裂韧性，试样尺寸为 2mm×4mm×36mm，切口宽度为 0.25mm，测定时跨距为 20mm，SENB 试样的示意图见图 5-37。测试时加载速率为 0.5mm/min，抗弯强度 σ_f 和断裂韧性

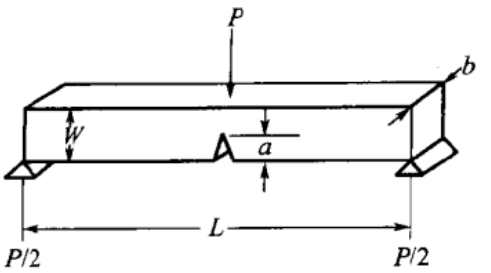


图 5-37　用于 SENB 测试的试样

Fig. 5-37　Sample for SENB testing

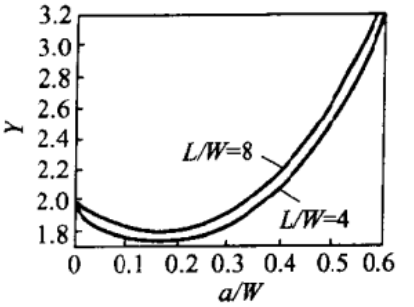


图 5-38　SENB 试样（3 点弯曲）Y 与 a/W 的关系[1]

Fig. 5-38　Relationship between Y and a/W for SENB sample (three point bending)[1]

K_{IC}分别采用下式计算。

$$\sigma_f=\frac{3PL}{2bh^2} \tag{5-26}$$

式中　P——断裂载荷，N；

L——支点跨距，mm；

b——样品宽度，mm；

h——样品厚度，mm。

$$K_{IC}=Y\left(\frac{a}{W}\right)\frac{3PL}{2bW^2}\sqrt{a} \tag{5-27}$$

式中　a——切口深度，mm；

W——样品厚度，mm；

b——样品宽度，mm；

L——支点跨距，mm；

$Y\left(\frac{a}{W}\right)$——无量纲系数，其与 a/W 及加载速率有关。在 $0\leqslant a/W\leqslant 0.6$ 范围内，$Y\left(\frac{a}{W}\right)$可依照图 5-38 取值[1]。

利用 XRD（D/max-ra 型）进行相分析。用 Archimedes 法测定试样的相对密度。试样抛光后在 1250℃进行热蚀刻后，利用 SEM（S2500，Hitachi）观察热蚀试样表面形貌及抗弯强度测试

后的断口相貌。利用能谱仪（EDS NORAN）进行化学成分分析。用于 TEM（JEM2000FX，JEOL）和高分辨电镜（JEM2010，JEOL）观察的薄膜试样先经机减薄至 70μm 后，再用离子减薄机进行离子减薄。抛光试样的硬度用 HD-187.5 型 Rockwell 硬度计测定。

5.4.1 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的力学性能

图 5-39 为不同 Fe_3Al 含量的复合材料抗弯强度（σ_f）、断裂韧性（K_{IC}）及硬度（HRA）与热压烧结温度的关系。在所研究的温度范围内，单相 ZrO_2 与复合材料的各项力学性能随着热压温度的升高存在不同的变化趋势。单相 ZrO_2 的抗弯强度、断裂韧性及硬度均随着温度的升高而升高，在 1400℃ 热压烧结后分别为

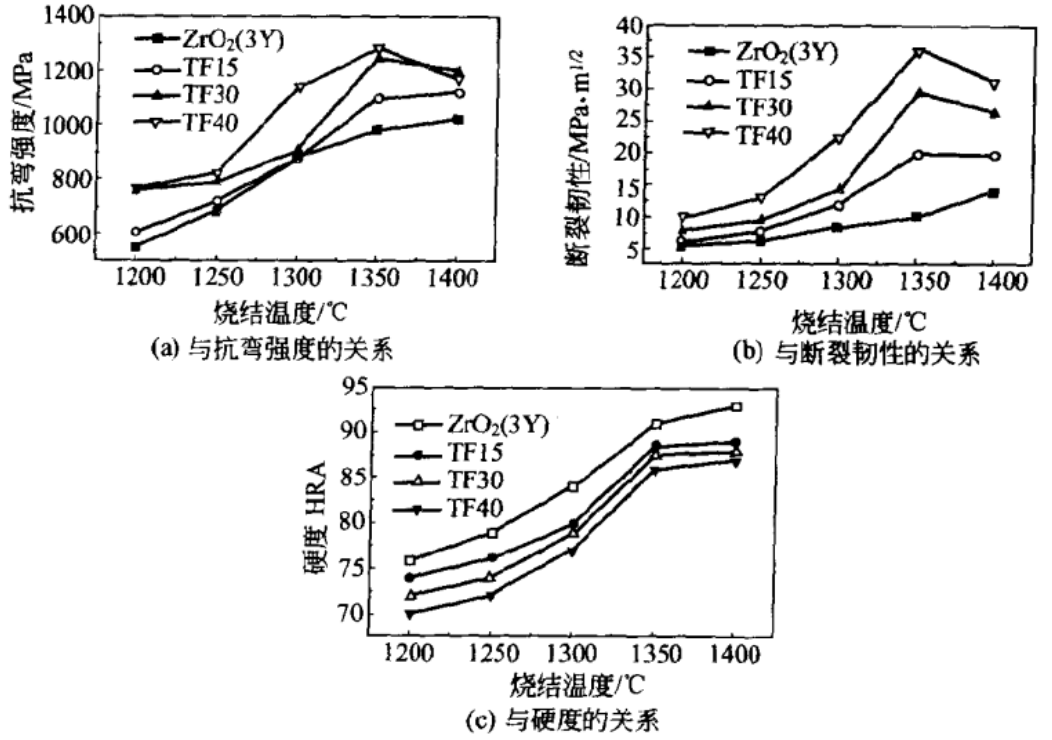


图 5-39 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的烧结温度与抗弯强度、断裂韧性及硬度的关系

Fig. 5-39 The bending strength, the fracture toughness and the hardness of $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composites as a function of sintering temperature

1023MPa、14MPa·$m^{1/2}$和92HRA。复合材料的硬度随着温度的升高而增大；抗弯强度和断裂韧性在1350℃达到峰值后，随着温度的上升呈下降趋势。

陶瓷材料的力学性能与致密度密切相关。陶瓷材料由于缺少可启动的滑移系，位错的滑移、增值很难发生，因此材料表面和内部存在的缺陷所引起的应力集中很容易产生脆性破坏，其中气孔率是影响陶瓷材料性能的主要缺陷之一。随着烧结温度的提高，材料的相对密度增大，气孔率下降，由气孔引起的应力集中变缓，因此材料的力学性能升高。Ryskewitsch提出的表示材料强度与相对密度的关系经验公式为[162]

$$\sigma=\sigma_0\exp[-a(1-d)] \tag{5-28}$$

式中，d为相对密度；a为常数，其值在4～7之间；σ_0为d等于1时的抗弯强度。利用式（5-28）对ZrO_2(3Y)/30%（体积分数）Fe_3Al复合材料做拟合处理，得到下式

$$\sigma=1330\exp[-7(1-d)] \tag{5-29}$$

图5-40为复合材料的抗弯强度与相对密度关系曲线。由图可见，ZrO_2(3Y)/30%（体积分数）Fe_3Al复合材料的试验值与利用式（5-29）得到的理论值吻合较好。

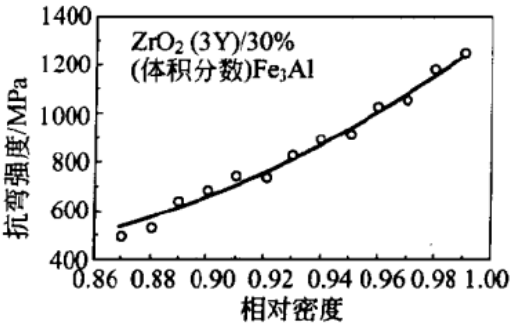


图5-40 TF30的抗弯强度与相对密度的关系

Fig. 5-40 The bending strength of TF30 as a function of relative density

由图5-39可知，当烧结温度由1350℃升至1400℃，复合材料的抗弯强度和断裂韧性随着温度升高而呈下降趋势。这与上述分析

似乎是相矛盾的。通过分析发现，产生这一现象的原因为：Fe_3Al 的加入使体系在1340℃左右出现液相，导致1400℃热压时，部分 Fe_3Al 相被挤出石墨模具，复合材料的相结构发生改变，从而导致抗弯强度和断裂韧性下降。烧结样品的 XRD 分析证实了此点（1400℃的 XRD 谱图中 Fe_3Al 的各衍射峰相对强度较1350℃时的相对强度明显下降，下降的程度与从模具中挤出的 Fe_3Al 的多少成正比）。当部分 Fe_3Al 被挤出后，由于单相 Fe_3Al 的硬度低于单相 ZrO_2(3Y)，因此复合材料的硬度未出现下降，反而由于 ZrO_2(3Y) 体积分数的升高而上升。

图5-41为在1350℃热压烧结时，Fe_3Al 含量与力学性能的关系。由图可见，随着 Fe_3Al 含量的增加，复合材料断裂韧性明显提高，当 Fe_3Al 含量为40%（体积分数）时，K_{IC} 高达 36MPa·$m^{1/2}$，为 ZrO_2(3Y)的3.6倍。复合材料的抗弯强度与 Fe_3Al 含量

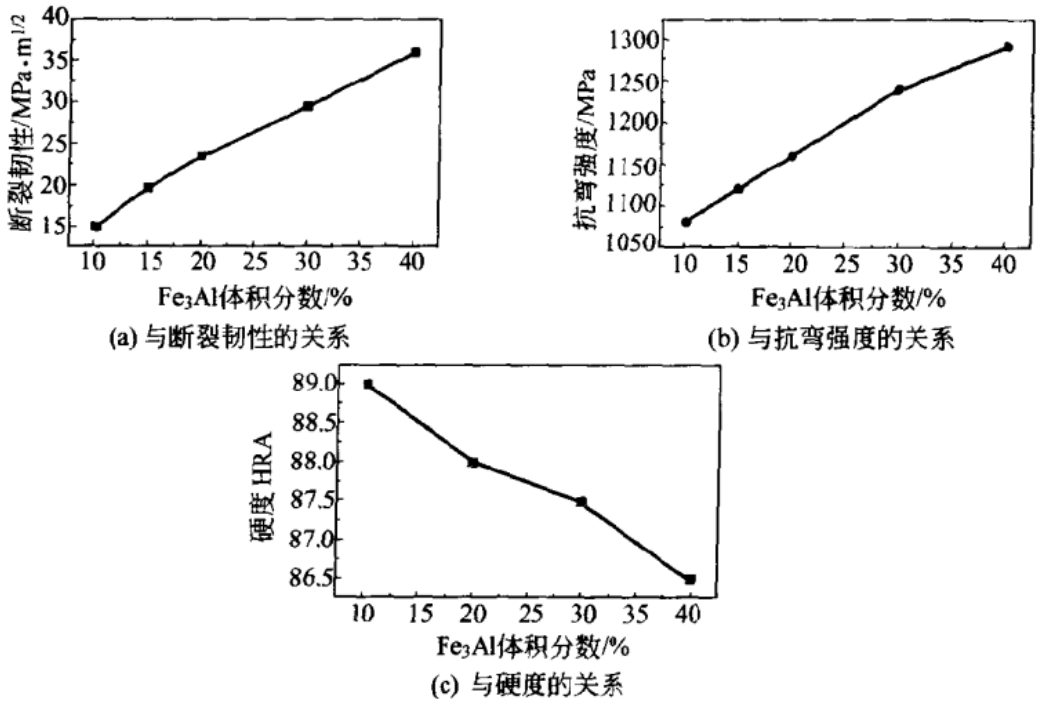


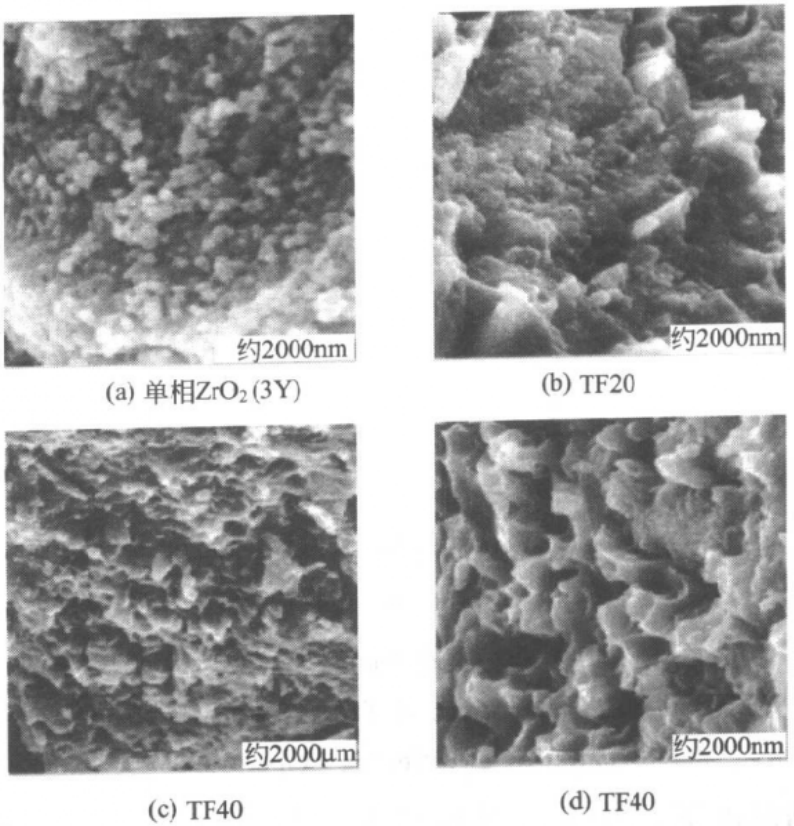
图5-41 Fe_3Al 含量与断裂韧性、抗弯强度、硬度（HRA）的关系

Fig. 5-41 The Fe_3Al volume fraction as a function of fracture toughness, bending strength and hardness (HRA)

的关系不甚明显，但与单相 ZrO_2(3Y) 相比，仍有不同程度的提高，当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，σ_f 达 1321MPa，较单相 ZrO_2(3Y)提高了 33%。复合材料的硬度随着 Fe_3Al 含量的增加呈缓慢下降趋势，这是由于单相 Fe_3Al 相的硬度远低于单相 ZrO_2(3Y)(Fe_3Al 的硬度为 77HRA)，相对于 ZrO_2 为软相，因此 Fe_3Al 的加入将导致复合材料的硬度下降。分析复合材料硬度的下降趋势不难发现，由于 Fe_3Al 的硬度与基体相差较大，因此按一般的复合原则，随着 Fe_3Al 加入量的增加，复合材料的硬度将有较大幅度的下降。但实验结果并非如此，复合材料的硬度随着 Fe_3Al 含量的增加下降不显著，当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，复合材料的硬度仍高达 88HRA。这主要是由于，一方面复合材料中 Fe_3Al 和 ZrO_2 的晶粒尺寸均小于相同温度下的单相 Fe_3Al 和 ZrO_2 的晶粒尺寸（在后续的微观结构分析中将详细讨论），细晶结构对材料的硬度有利。另一方面，内晶 ZrO_2 粒子将与 Fe_3Al 中的位错产生交互作用，使 Fe_3Al 得以强化，这两方面效应的综合作用使复合材料的硬度下降不甚明显。

5.4.2 复合材料的断裂模式

图 5-42 为单相 ZrO_2(3Y)和 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料（试样）的室温断口形貌。由图可见，ZrO_2 陶瓷断裂模式为典型的沿晶断裂［图 5-42 (a)］。在断口表面，ZrO_2 晶粒轮廓和尺寸由图清晰可见。随着 Fe_3Al 含量的增加，材料的断裂模式由沿晶断裂向沿晶断裂与穿晶断裂相混合转变。在复合材料断口表面普遍存在 Fe_3Al 颗粒的拔出现象［图 5-42 (b)，(c)］，且 Fe_3Al 颗粒在断裂前发生了明显的颈缩变形，并且还有与 ZrO_2 基体界面的剥离［图 5-42 (d)］。图 5-42 (d) 中椭圆孔坑为 Fe_3Al 颗粒在应力作用下发生塑性变形至断裂后在断裂表面形成的大小、深浅不一的韧窝，在韧窝的底部偶见内晶型 ZrO_2 粒子。图中较为平坦的部分为纳米 ZrO_2 颗粒的沿晶断裂面，其由 Fe_3Al 韧性韧窝带所连接。



(a) 单相ZrO_2(3Y)　(b) TF20

(c) TF40　(d) TF40

图 5-42　试样的断口形貌

Fig. 5-42　SEM image of fracture surface of sample

5.4.3　复合材料的微观结构特点

5.4.3.1　复合材料的相组成

图 5-43 为 ZrO_2(3Y)/40%（体积分数）Fe_3Al 复合材料(TF40) 在不同温度烧结后的 XRD 谱图。复合材料的物相为 t-ZrO_2、Fe_3Al 及少量的 m-ZrO_2。XRD 谱图中 Fe_3Al 的（111）晶面的超点阵衍射斑点强度较弱，表明 Fe_3Al 的有序度程度不高。图 5-44 为 TF40 中 t-ZrO_2 的含量与烧结温度的关系。复合材料中 t-ZrO_2 的含量随着温度的升高而增大。一般认为，复合材料中 t-ZrO_2 含量的多少与稳定剂含量、晶粒尺寸及复合材料的微观结构密切相关。含 3%（体积分数）Y_2O_3 稳定剂的 ZrO_2 的临界相变尺寸为 1μm 左右[3,4]，当 ZrO_2 的晶粒尺寸大于 1μm 时，高温冷却时将发生相变，转变为单斜相。复合材料在 1350℃已接近理论密度，

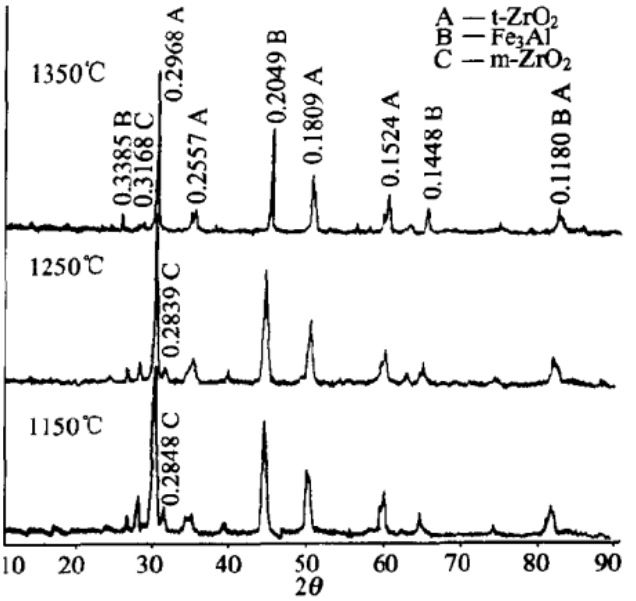


图 5-43　TF40 复合材料在不同温度烧结后的 XRD 谱图

Fig. 5-43　XRD pattern of TF40 composite hot-press sintering at different temperature

在该烧结温度下，ZrO_2 的晶粒尺寸为 0.35μm 左右，小于相变临界晶粒尺寸，因此在 1350℃以下烧结时，晶粒尺寸的变化对 t 相的稳定性影响不大。在此情况下，ZrO_2 所受的约束条件是影响 t 相含量的主要因素。随着烧结温度的升高，复合材料的相对密度增大，晶粒间相互约束力增强，因此复合材料中 t 相含量随之增加。

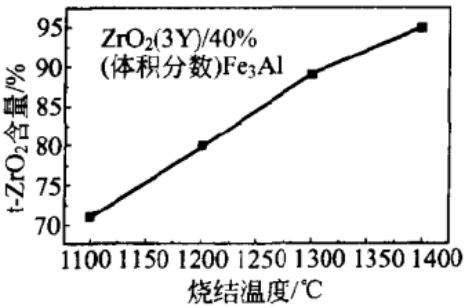


图 5-44　TF40 中 t-ZrO_2 含量与烧结温度的关系

Fig. 5-44　The t-ZrO_2 content of TF40 as a function of sintering temperature

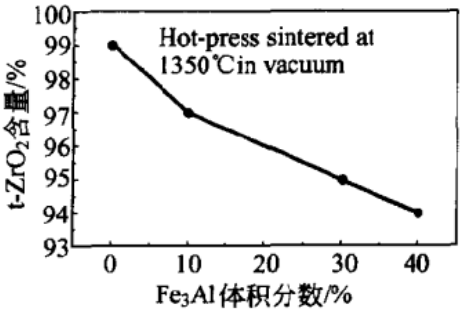


图 5-45　TF40 中 t-ZrO_2 含量与 Fe_3Al 含量的关系

Fig. 5-45　The t-ZrO_2 content as a function of the Fe_3Al content of TF40

图 5-45 为 TF40 Fe_3Al 含量与 t-ZrO_2 含量之间的关系。随着 Fe_3Al 含量的增加，复合材料中 t 相含量呈下降的趋势，这是热失配和弹性模量变化共同作用的结果。Fe_3Al 的弹性模量小于 ZrO_2，因此，随着 Fe_3Al 含量的增加，复合材料的弹性模量下降（见表 5-12），ZrO_2 粒子所受的约束力降低，导致 t 相稳定性下降。另外，ZrO_2 与 Fe_3Al 的热膨胀系数存在一定的差异，从高温冷却至室温时，将产生热残余应力，由于基体的热膨胀系数大于增韧相，因此 ZrO_2 将受到径向压应力，Fe_3Al 受到径向拉应力（后续章节将对热残余应力进行详细讨论）。ZrO_2 径向压应力的存在将使临界相变应力增大，使相变不易进行。由此可见，复合材料弹性模量的降低和热残余应力对 t 相的稳定性起着相反的作用。复合材料中 t-ZrO_2 含量取决于这两种作用各自的程度，这两种效应共同作用使 t 相的稳定性下降，但由于这种作用的程度较小，因此 t 相下降的幅度较小。

表 5-12　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的性能参数

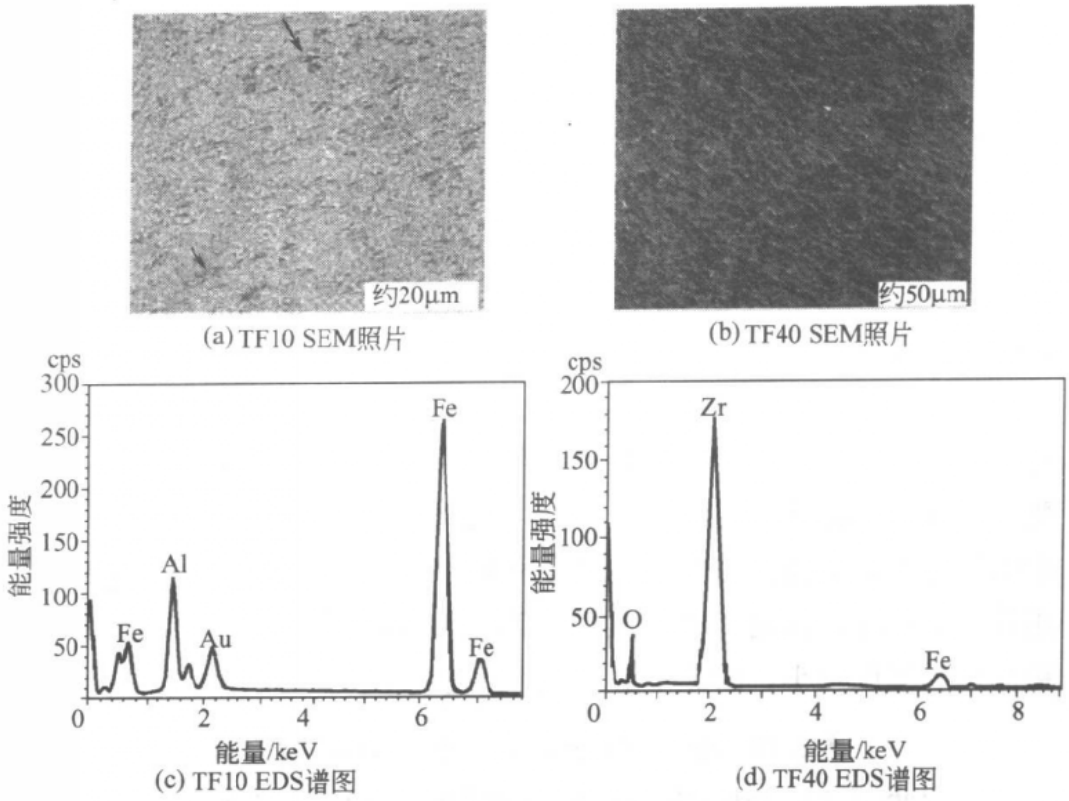
Tab. 5-12　Property parameter of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composite

材　料	σ_f /MPa	K_{IC} /MPa·$m^{1/2}$	E/GPa	$a/10^6℃^{-1}$	ν	k /W·m^{-1}·K^{-1}
ZrO_2(3Y)	988	10.0	220	10.40	0.300	1.50
TF15	1100	19.7	216	10.56	0.302	2.03
TF30	1244	29.5	210	10.72	0.303	2.70

注：ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的 E、a、k 及 ν 均按照附录中的相关公式计算所得。

5.4.3.2　复合材料的显微结构

图 5-46（a），（b）为不同 Fe_3Al 含量的 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料在 1350℃热压烧结后的低倍形貌像。图中深色为粒子增韧相，浅色部分为基体。利用 EDS 能谱进行成分分析［结果见图 5-46（c），（d）］，结果表明深色颗粒主要含有 Fe、Al 两种元素，浅色基体中主要为 Zr、O 元素。根据元素的原子比，结合 XRD 结果，可以认为深色的增韧相为 Fe_3Al，基体为 ZrO_2。此外，由图 5-46 还可见，在 1350℃热压烧结后，复合材料已接近完全致密。Fe_3Al 在基体 ZrO_2 的分布较均匀，但在某些局部存在着 Fe_3Al 的团聚现象（如图中箭头所示）。从图 5-46（b）中可见，当 Fe_3Al 的含量



(a) TF10 SEM照片　(b) TF40 SEM照片

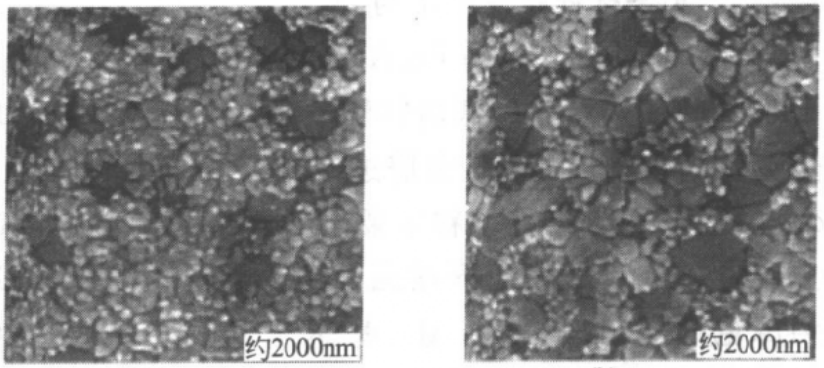
(c) TF10 EDS谱图　(d) TF40 EDS谱图

图 5-46　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的低倍 SEM 照片

Fig. 5-46　Low multiple SEM micrograph of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composite and EDS pattern

达 40%（体积分数）时，Fe_3Al 也可视为连续相。

图 5-47 为不同 Fe_3Al 含量复合材料抛光表面在 1250℃热蚀后



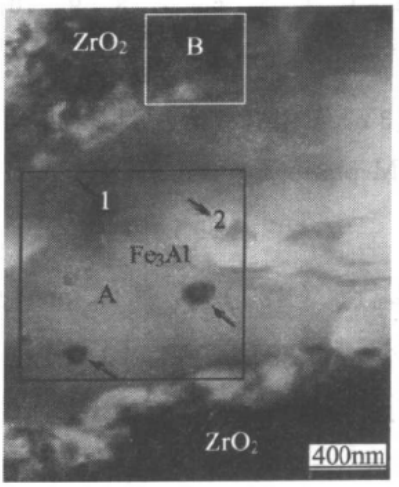
(a) TF40　(b) TF50

图 5-47　复合材料的 SEM 照片

Fig. 5-47　SEM micrograph of composite

的 SEM 照片。图中晶粒尺寸在 1000nm 左右的深灰色部分为 Fe-Al 金属间化合物，晶粒尺寸在 350nm 左右的浅色部分为 ZrO_2。Fe-Al 金属间化合物主要呈等轴状，少部分呈柱状，ZrO_2 均为等轴晶。Fe-Al 金属间化合物主要以多个颗粒聚集的方式分散于在 ZrO_2 中。图 5-48 为 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 的 TEM 像及选区电子衍射斑点。在 Fe-Al 金属间化合物晶内弥散着明暗两种衬度的粒子，这些弥散粒子的粒径不均匀，在 20～200 nm 之间。由于弥散粒子的晶粒尺寸较小，难以直接从电子衍射谱中确定其属性，因此对其进行纳米尺度的 EDS 成分分析。由 EDS 分析可知［见图 5-48（b），(c)］，Fe-Al 金属间化合物中暗衬度的粒子为 ZrO_2，亮衬度粒子为 Al_2O_3。对图 5-48（a）中 A 区域 Fe-Al 金属间化合物的衍射分析表明，Fe-Al 金属间化合物为具有 DO_3 结构的 Fe_3Al 组织。图 5-49 (b)，(c) 为相应的电子衍射斑点，经标定后确定为 DO_3 结构的 Fe_3Al $[1\bar{1}0]$ 晶向的选区电子衍射花样。

烧结体在冷却过程中，无序 α 相发生有序转变，使电子衍射结果变化，即可以使本来消光的斑点出现，出现超点阵斑点。无序 α 相和有序 DO_3 相各自的衍射结构因子 F 的计算结果表明，无序 α 相中消光的 h，k，l 为偶数，且 $(h+k+l)/2$ 为奇数及 h，k，l 同为奇数的晶面，在 DO_3 中产生衍射，出现超点阵衍射斑点。图



(a) TEM像

图 5-48

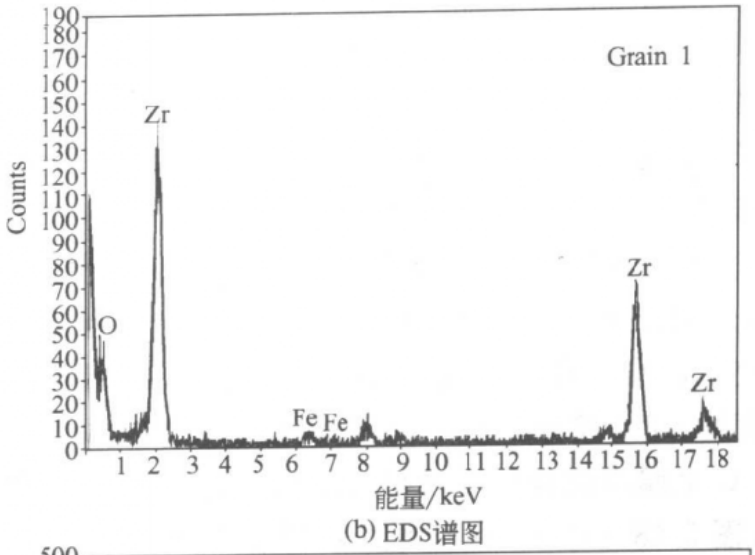


图 5-48　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al复合材料的 TEM 像及 EDS 谱图

Fig. 5-48　TEM photograph of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composite and EDS pattern

5-49（c)中，较强的斑点（220）为基体衍射斑点，较弱的（111）斑点即为超结构衍射斑点。由于（111）超点阵斑点强度较弱，表明有序化程度不高，这与烧结样品的 XRD 谱图是相吻合的。图 5-49（e），(f）为图 5-48（a）中 B 区域的选区电子衍射。由于 ZrO_2 的晶粒尺寸较小，因此衍射以多晶衍射环为特征。

通过 TEM 选区衍射还发现 Fe-Al 金属间化合物存在有序化程

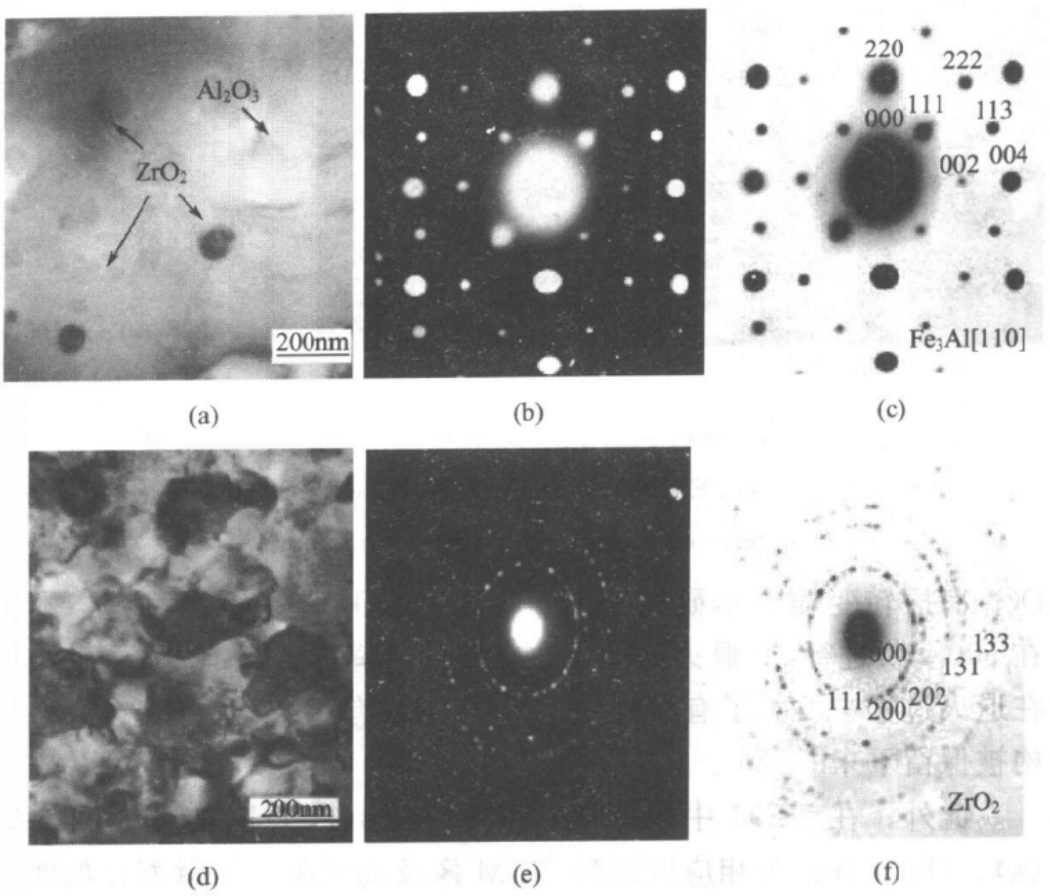


图 5-49　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的 TEM 照片
[图（a）、(d) 是图 5-11（a）中相应部分的放大]
及选区电子衍射斑点

Fig. 5-49　TEM photograph of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composites
and selected area electron diffraction spot

度不均匀现象，部分区域存在 B_2 结构的 Fe_3Al，图 5-50 为相应 B_2 结构的 TEM 像及［001］晶向选区电子衍射斑点。图 5-50（b），(c) 中强 (110)、(020) 斑点为基体衍射斑点，较弱的 (010) 斑点为超点阵斑点。造成 Fe_3Al 有序程度不均匀的原因可能与烧结样品的冷却速度及退火条件等动力学因素有关。由 Fe-Al 相图可知，对于化学计量的 Fe_3Al，高温下（1100℃以上）为无序态，在冷却过程中发生有序化转变，B_2 有序畴块首先在 bcc 无序合金中形核长大，当温度继续降低，进一步发生 $B_2 \rightarrow DO_3$ 有序转变。对 $B_2 \rightarrow$

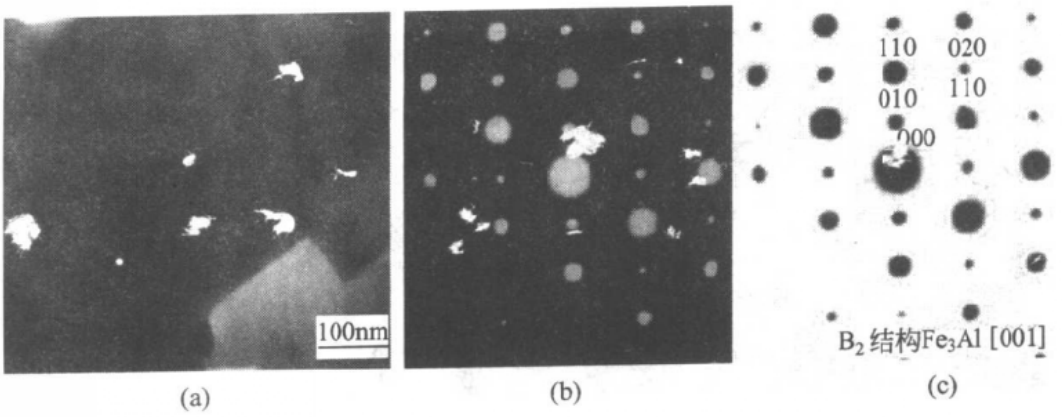


图 5-50 B_2 结构 Fe_3Al 的 TEM 照片及选区电子衍射斑

Fig. 5-50 The TEM photograph of Fe_3Al with B_2 structure and selected area electron diffraction spots

DO_3 有序转变动力学研究表明[5]，$B_2 \rightarrow DO_3$ 是一缓慢过程，本文在 500℃仅进行 1h 退火处理，在有限的时间内，只有部分 B_2 结构在退火过程中发生了有序转变，形成 DO_3 有序结构，其余的 B_2 结构被保留下来。

此外，在 TEM 中观察到少量的 a-Fe(Al) 固溶体。图 5-51 (a)、(b)、(c) 为相应区域的 TEM 像及选区电子衍射斑。如图所示，a-Fe (Al) 固溶体周围往往存在较多的 Al_2O_3 粒子。对 a-Fe (Al) 晶粒内部及靠近 Al_2O_3 晶粒分别进行 EDS 成分分析 [见图 5-51 (d)、(e) 及表 5-13]。结果表明，靠近 Al_2O_3 的 A 点处的 a-Fe中 Al 的固溶量小于内部 B 点处的固溶量，作者认为造成 Al 成

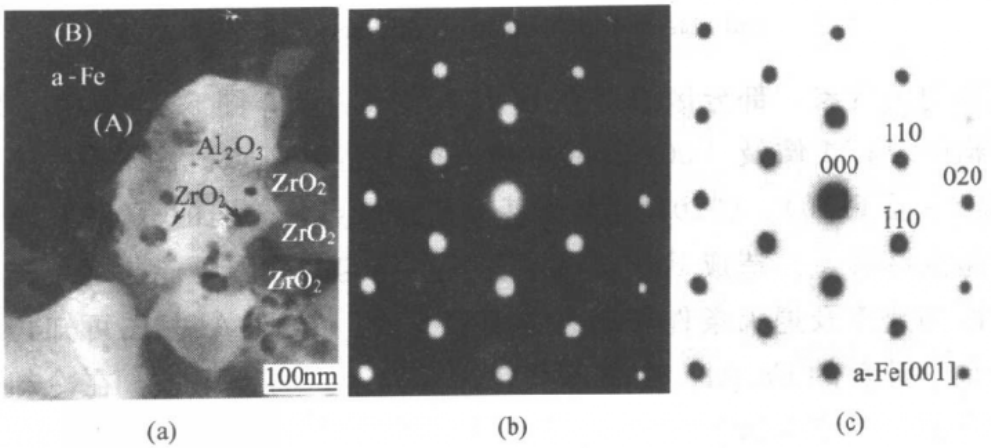


图 5-51

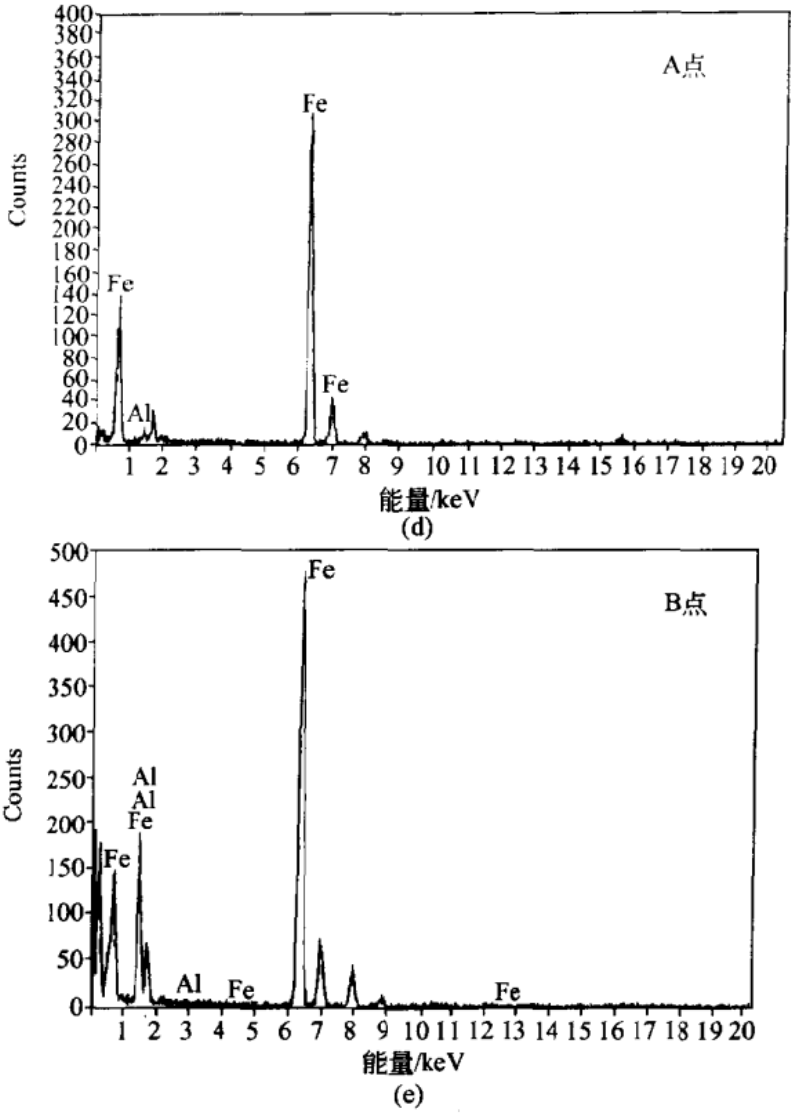


图 5-51　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的 TEM、a-Fe 选区衍射斑点及 Fe-Al 颗粒中 A 点和 B 点 EDS 谱图

Fig. 5-51　TEM photograph of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composite、selected area electron diffraction spots and EDS pattern of point A and B in Fe-Al particle

分不均匀有以下几方面原因：一是机械合金化过程中表面粉末中的 Al 氧化，造成 Fe、Al 原子比偏离理论比。二是在球磨过程中由于 Fe、Al 元素粉末的塑性不同，发生冷焊时易造成 Al 在 Fe 中固溶不均匀。三是烧结过程中真空度不够，造成轻微氧化。这三点仅是推测，具体原因还需进一步通过试验进行验证。

表 5-13　Fe-Al 颗粒中 A 点和 B 点的 EDS 分析结果

Tab. 5-2　EDS result of point A and B in Fe-Al particle

元　素	A　点		B　点	
	质量分数/%	原子分数/%	质量分数/%	原子分数/%
Fe	95.86	91.80	91.76	84.33
Al	4.14	8.20	8.24	15.67

在 ZrO_2 基体中还观察到少量的 t→m 马氏体相变产物——单斜相（m-ZrO_2）的孪晶亚结构（见图 5-52）。这些在冷却过程中发生相变的 ZrO_2 的晶粒尺寸较平均尺寸大，一般大于 0.7μm。由于 ZrO_2 粉体起始粒度的不均匀性，粉体中存在少量粒径较大的 ZrO_2。当 ZrO_2 的粒径大于相变临界尺寸时，将在冷却过程中发生 t→m 相变。m-ZrO_2 虽不具有亚稳 t-ZrO_2 的应力诱导相变增韧作用，但由于在发生 t→m 相变过程中伴随着体积效应，从而诱发显微裂纹，这些微裂纹在主裂纹扩展过程区内张开而分散和吸收能量，使主裂纹扩展的阻力增大，也将对复合材料的韧性有所贡献。

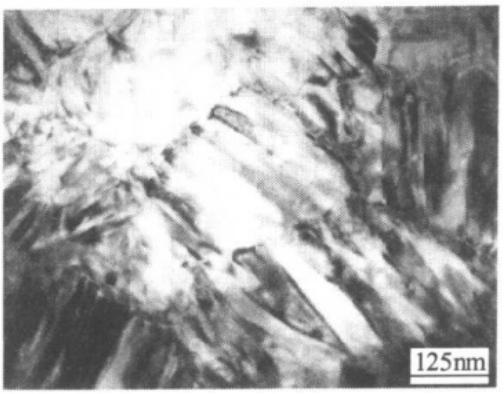


图 5-52　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料中 m-ZrO_2 的孪晶亚结构

Fig. 5-52　Twin substructure of m-ZrO_2 in ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composites

5.4.3.3　“内晶型”结构形成的烧结动力学分析

Fe-Al 金属间化合物晶内的 ZrO_2 的形成与两者的起始粒度、粒度分布、扩散活化能及烧结条件诸多因素有关。Fe-Al 金属间化合物粉体采用机械合金化合成，在球磨过程中颗粒不断撞击、破碎产生严重塑性变形，引起缺陷浓度上升和晶格畸变，使Fe-Al金属间化合物粉体具有较高的活性。加之 Fe-Al 金属间化合物中主要以金属键为主，相对而言，一般具有金属键的物质的扩散活化能低于共价键和离子键物质，因此在烧结过程中的 Fe-Al 金属键化合物的晶粒生长速度明显快于离子键型的 ZrO_2，ZrO_2 在烧结过程中容易

被包裹在 Fe-Al 金属间化合物晶粒内形成晶内型结构。

内晶 Al_2O_3 的形成主要是由机械合金化过程中的轻微氧化造成的。在球磨过程中，Al 元素粉末表面的氧化物不断被磨碎脱落，伴随着新的 Al_2O_3 不断生成，再被磨碎脱落，如此反复进行，使得 Al_2O_3 弥散地分布于 Fe、Al 粒子之间，在后续的烧结过程中，Fe_3Al 相迅速长大，将 Al_2O_3 包裹在晶粒内或推挤至晶界处，形成内晶型结构。

根据烧结理论，在烧结的中、后期，晶界两侧原子在因曲率半径不同引起的自由焓差的驱动下进行迁移，使界面向自身的曲率中心移动，直至晶界平直化，界面两侧自由焓相等为止。此过程伴随着某些小晶粒的消失和大晶粒的长大。由此可见，晶粒生长是晶界迁移的结果。如图 5-53 所示，当晶界在迁移过程中遇到第二相粒子时，由于第二相粒子占去了一部分界面，从而使体系的界面自由能下降。为了把界面从第二相上拉开，就必须重新增大界面能，结果使界面继续前进能力减弱，晶粒生长受到抑制。在此过程中第二相粒子是随着晶界一起前进，或是晶界跃过第二相粒子，将第二相粒子留在晶内，这取决于第二相的最大迁移速率 V_p 及晶界迁移速率 V_m。两者分别定义为[6,7]

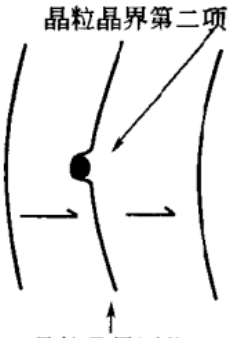


图 5-53 晶界通过第二相粒子时发生形状的改变

Fig. 5-53 The grain boundary changed when secondary phase through out

$$V_m = B_m F_m \tag{5-30}$$

$$V_p = B_p F_p \tag{5-31}$$

式中，B_m、B_p 分别为基体晶粒界面迁移率和第二相粒子迁移率；F_m、F_p 分别为界面迁移驱动力和第二相粒子的迁移驱动力。当 $V_p \geqslant V_m$，第二相粒子停留在晶界上，被晶界牵着一起移动，第二相粒子对晶界的迁移起着抑制作用，最终形成第二相粒子分布于晶界的微观结构。当 $V_p < V_m$，晶界脱离第二相粒子前进，将第二相粒子留在晶内，形成“晶内型”结构。在烧结早期，晶粒的曲率半径很小，界面迁移的驱动力较大，因此具有较高的界面迁移率，而此时由于第二相粒子较小，对界面能降低的作用不明显，晶界以

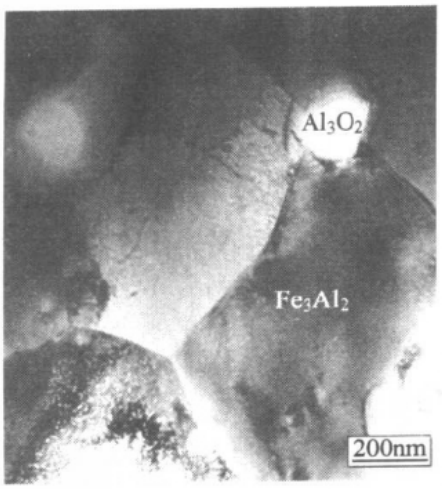


图 5-54　位于晶界的 Al_2O_3 粒子

Fig. 5-54　Al_2O_3 particle in interface

较快的迁移速率跃过第二相粒子而形成晶内型结构。在烧结后期，随着晶粒尺寸的增大，界面迁移驱动力降低，第二相粒子常常被界面牵着一同移动，并逐渐集中在界面交汇处，抑制基体晶粒的生长。从图 5-48（a）中可以看出，弥散第二相 ZrO_2 粒径普遍较小（一般小于 200nm），因此易进入 Fe_3Al 内部形成晶内型结构，而粒径相对较大的第二相 Al_2O_3 颗粒多位于晶界（如图 5-54 所示）。这是因为在 Fe_3Al 晶粒生长过程中，当碰到第二相粒子时，界面能降低，且降低的大小正比于第二相粒子的横截面积。对于粒径较大的第二相粒子，界面迁移需重新增大的界面能比小颗粒要大，当粒径达到一定程度后，界面正常曲率所提供的驱动力就不足以使界面越过大颗粒向前迁移形成“晶内型”结构了。

5.4.4　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的界面结构

界面是复合材料特有的而且是极其重要的组成部分，复合材料的性能与界面性质密切相关。当用第二相韧性颗粒对基体进行增韧时，由于第二相韧性颗粒与基体在物理、化学性质上存在一定的差别，复合材料又经历高温烧结过程，增韧相和基体之间有可能存在一定的化学反应。热残余应力的存在使界面的结构和性质变得更加复杂。深入了解界面微区结构、界面结合状态及界面反应相性质等对指导复合材料的制备及应用具有十分重要的意义。

本节利用透射电镜（TEM）、高分辨电镜（HREM）、X 射线能谱（EDS）及扫描电镜（SEM）等现代测试分析手段，研究 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的界面微区结构，并结合界面电子密度的计算结果对界面结合强度进行讨论。

5.4.4.1　界面结构的观察

由第 2 章相关分析可知，Fe_3Al 颗粒与 ZrO_2 基体在 Al 含量大

于42%（体积分数）时具有较好的化学相容性。为了进一步探明Fe_3Al颗粒与基体ZrO_2之间的界面结合状态，利用透射电镜和高分辨电镜对界面结构进行观察。

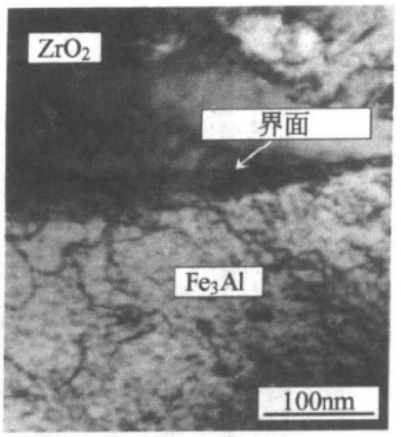


图5-55 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$复合材料的界面结构

Fig. 5-55 Interface structure of $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composites

由于在Fe_3Al中存在着一定量的ZrO_2及Al_2O_3粒子，因此复合材料的界面结构类型较复杂。图5-55为Fe_3Al与ZrO_2基体界面的TEM照片。由图可见，由于热膨胀系数的差异，在界面附近产生了大量的晶体缺陷。位错在晶界及其附近的基体中大量存在，并且在界面处堆积和缠结较为严重，这些位错存在的区域最终形成一层厚度约为100nm左右的残余应变层。

图5-56为入射电子束方向为$[001]_{Fe_3Al}//[011]_{ZrO_2}$的$Fe_3Al$与基体$ZrO_2$界面的高分辨形貌像及晶格像。$Fe_3Al$与基体$ZrO_2$之间界面干净，无反应层和过渡层的存在，即基体与增韧相之间不存在很强的化学键合。从图中还可见，Fe_3Al与ZrO_2界面两侧的原子排列不是一一对应的，只是部分互相匹配，形成半共格关系。Fe_3Al结构的$(\bar{1}10)$面间距为$d(\bar{1}10)=0.205nm$，t-ZrO_2的$(1\bar{1}1)$面间距为$d(1\bar{1}1)=0.296nm$，界面上晶面间错配度$\delta=30\%$，界面上存在着错配位错。

图5-57为Fe_3Al中的内晶ZrO_2粒子的高分辨形貌像及晶格像，内晶ZrO_2粒子的粒径尺寸较小，约为20nm左右。内晶ZrO_2与Fe_3Al无取向关系，为非共格界面。

图5-58为ZrO_2的三叉晶界的高分辨晶格像。在晶界上及三个晶粒的交叉处均不存在无序的区域。由于ZrO_2粒子的晶粒尺寸较小（小于200nm），晶界不像初晶材料中的晶界那样平直，晶界呈弯曲状。在晶界区域还显示一定的应变衬度，应变区域的宽度为2nm左右。在晶界部分区域点阵存在轻微畸变（如箭头所示），表

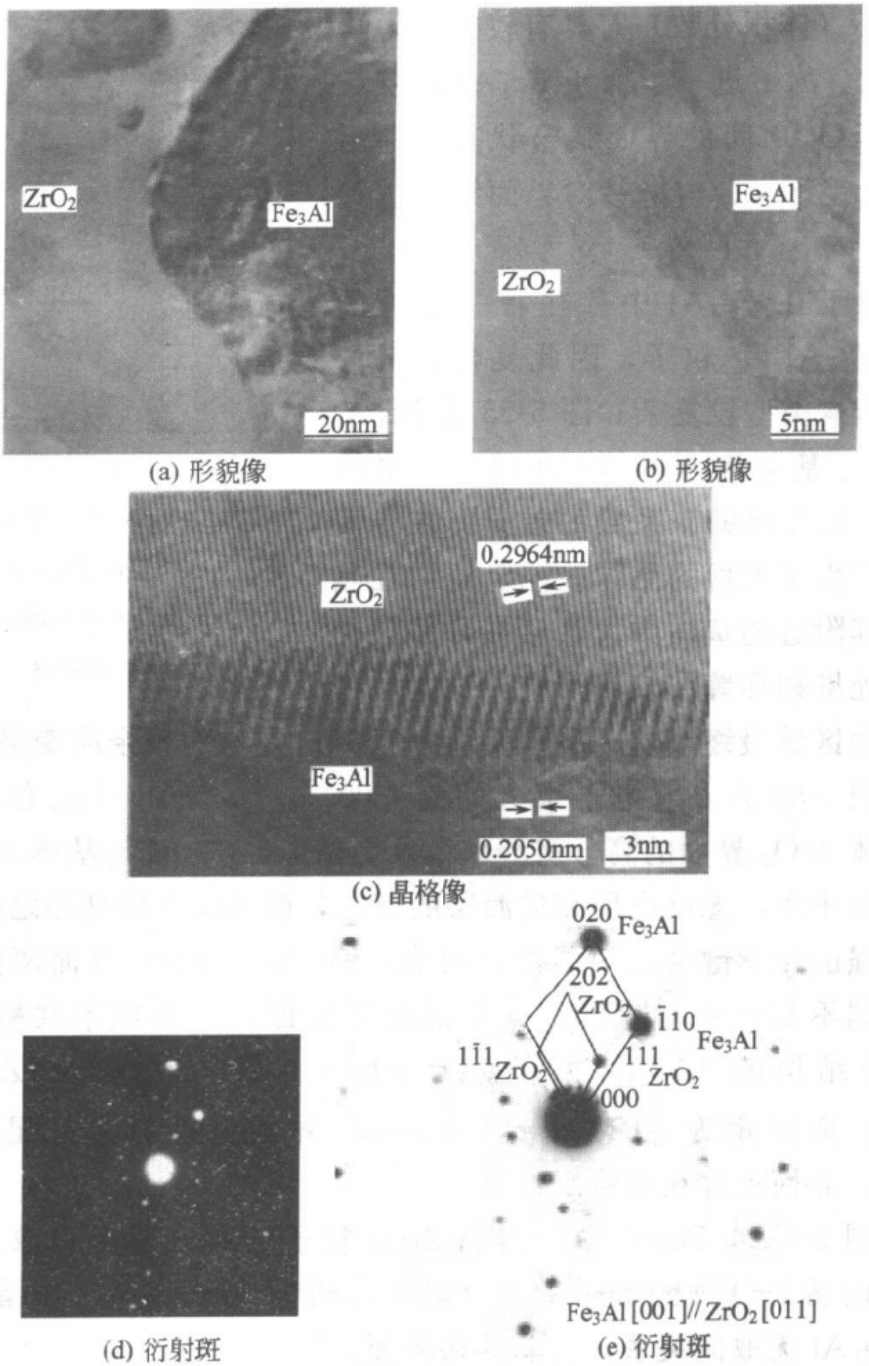
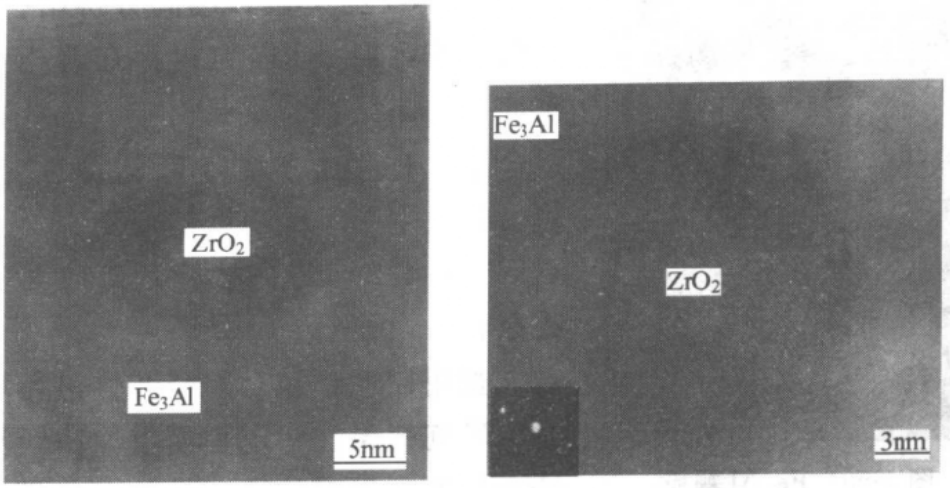


图 5-56　Fe_3Al 与 ZrO_2 基体界面结构的高分辨形貌像、晶格像及界面选区电子衍射

Fig. 5-56　HREM photograph of interface structure between Fe_3Al and ZrO_2 matrix morphology image, grain lattice image, selected area electron diffraction of interface



(a) 形貌像　　(b) 晶格像

图 5-57　Fe_3Al 与“内晶型”ZrO_2 粒子界面结构的高分辨形貌像和晶格像

Fig. 5-57　HREM photograph of interface structure between Fe_3Al and “intragranular” ZrO_2 particle

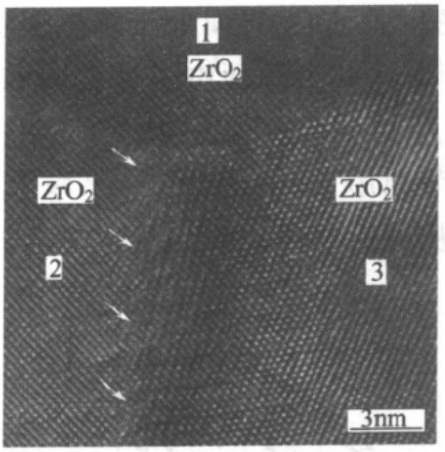


图 5-58　ZrO_2 粒子三叉晶界面结构的高分辨晶格像

Fig. 5-58　HREM photograph of interface structure of three forked grain of ZrO_2

明晶界上存在一定的残余应力。从晶界两侧晶粒所显示的条纹像可看出，ZrO_2 晶粒之间的晶界为共格界面（晶粒 1 和晶粒 2）和半共格界面（晶粒 2 和晶粒 3）。



图 5-59　Fe_3Al 颗粒的高分辨结构像

Fig. 5-59　HREM structural image of Fe_3Al particle

图 5-59 为 Fe_3Al 的高分辨结构像。由图可见，Fe_3Al 晶粒内存在着相当高密度的缺陷结构。这是由于 Fe_3Al 在机械合金化过程中受到不断的挤压变形，使晶格发生了不同程度的畸变。

5.4.4.2　复合材料界面的电子理论分析

当用韧性颗粒对陶瓷基体进行增韧时，增韧效果在一定程度上取决于界面结合状态。界面的原子结构、化学成分和原子键合不同于界面两侧的增强体和基体，界面的性质与界面两侧有很大的差别，造成不同的界面结合状态。从微观角度上看，材料界面的结合仍是原子之间的键合，界面结合取决于原子排布的结构层次及电子密度的分布。界面性质常用界面电子密度 ρ、界面电子密度差 $\Delta\rho$、界面处于使电子密度保持连续的原子状态组数 σ 来表征[168]。其中界面电子密度 ρ 和界面电子密度差 $\Delta\rho$ 是影响界面结合强度的主要因素。研究表明，ρ 愈大，$\Delta\rho$ 愈小，界面结合愈强。本节利用 EET 理论[169]计算了 Fe_3Al 和 ZrO_2 部分晶面的电子密度，从界面电子密度角度对复合材料的界面结合强度

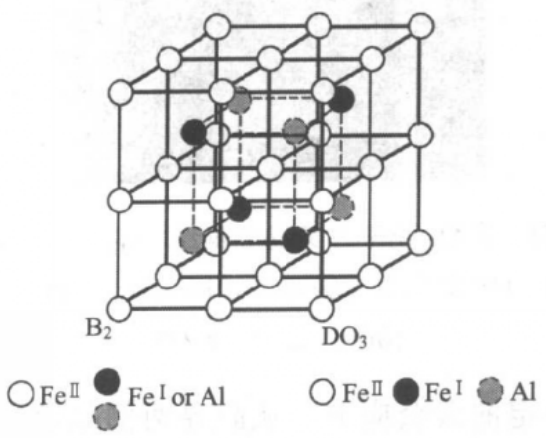


图 5-60　Fe_3Al 的 B_2 相和 DO_3 相原子占位

Fig. 5-60　Unit cell of B_2 and DO_3 ordered Fe_3Al

进行分析。

(1) Fe_3Al 的晶面电子密度　龚红宇等根据 Fe_3Al 原子占位(如图 5-60)，利用 EET 理论分别计算 DO_3 型的 Fe_3Al 结构单元中四种键的实验键距 D_{n_a}、共价电子对数 n_a、各键的等同键数目 I_a 及理论键距 $\tilde{D}_{n_a}$[170]，结果见表 5-14。在此基础上，本文根据 Fe_3Al 的(220)、(111)及(100)晶面的具体结构(见图 5-61～图 5-63)，分别计算这三个晶面的晶面密度，结果见表 5-15。

表 5-14　DO_3 相的价电子结构[170]

Tab. 5-14　Valence electron structure of DO_3 type[170]

键　络	I_a	D_{n_a}/nm	$\tilde{D}_{n_a}$/nm	n_a	ΔD_{n_a}/nm
Fe^{II}-Al	16	0.25084	0.25402	0.4166	0.00318
Fe^{I}-Fe^{II}	16	0.25084	0.25402	0.3364	0.00318
Fe^{I}-Al	12	0.28965	0.29283	0.0985	0.00318
Fe^{II}-Fe^{II}	12	0.28965	0.29283	0.0724	0.00318

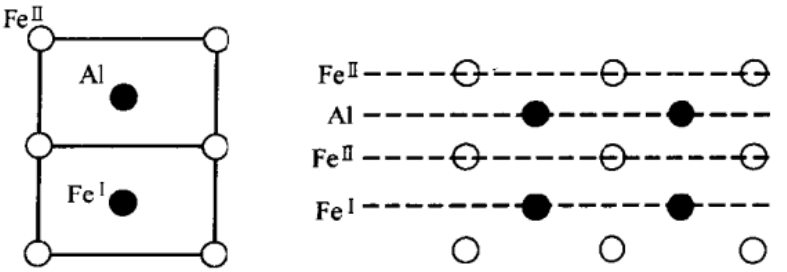


图 5-61　DO_3 相 Fe_3Al (220) 晶面

Fig. 5-61　Schematic of (220) face for DO_3 Fe_3Al

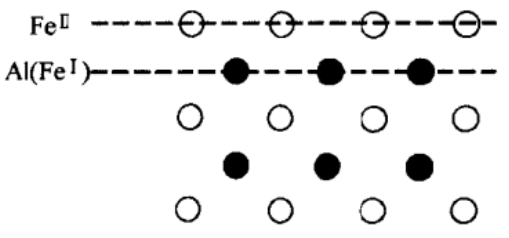


图 5-62　DO_3 相 Fe_3Al (111) 晶面

Fig. 5-62　Schematic of (111) face for DO_3 Fe_3Al

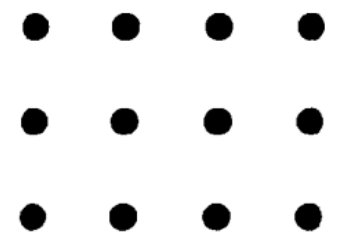


图 5-63　DO_3 相 Fe_3Al (100) 晶面

Fig. 5-63　Schematic of (100) face for DO_3 Fe_3Al

表 5-15　DO_3 结构 Fe-25Al 各晶面上电子密度

Tab. 5-15　Electron density of grain face for DO_3 Fe-25Al

晶面	参考原子数			键络	键络数	共价电子对	晶面面积/nm²	晶面电子密度
	Fe^{I}	Fe^{II}	Al					
220	1	2	3	Fe^{II}-Al	8	6.7067	0.2362	28.4
				Fe^{I}-Fe^{II}	8			
				Fe^{I}-Al	4			
				Fe^{II}-Fe^{II}	4			
111		1		Fe^{II}-Fe^{II}	4	0.2896	0.3341	3.47
100	0.5		0.5	Fe^{I}-Al	4	0.394	0.3341	4.72

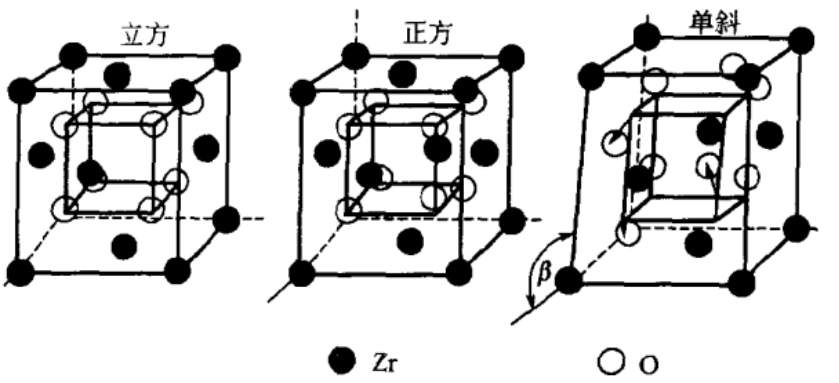


图 5-64　ZrO_2 的三种晶体结构及相变时的晶体结构参量变化

Fig. 5-64　Three kinds of crystal structure of ZrO_2 and the change of their structural parameters

(2) ZrO_2 的晶面电子密度　ZrO_2 的晶体结构及离子分布如图 5-64、图 5-65 所示，参照图 5-64，由经验电子理论[11]，可给出 t-ZrO_2 晶胞中各离子的电子结构参数（表 5-16），即可求得 $(110)_t$ 晶面上的电子密度为：$\rho(110)_t = 0.003720(nm^{-2})$。

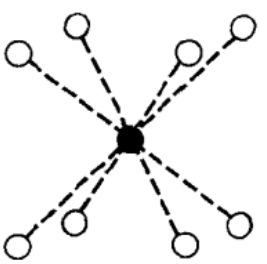


图 5-65　ZrO_2 晶体结构中 Zr^{4+} 周围 O^{2-} 离子的分布

Fig. 5-65　Arrangement of O^{2-} ions around a Zr^{4+} ion in the crystal structure of ZrO_2

表 5-17 给出了 m-ZrO_2 晶胞中各离子的电子结构参数。由此可求得 $(100)_m$ 晶面上的电子密度为 $\rho(100)_m = 0.003617(nm^{-2})$，与 $\rho(110)_t$ 相比较，它们的差值为 $\Delta\rho = |(\rho(110)_t - \rho(100)_m)/\rho(110)_t| = 2.77\% < 10\%$，可见马氏体相变后 m-$ZrO_2$ 与 t-ZrO_2 的相界面上的电子密度是连续的。

表 5-16 t-ZrO_2 晶胞中各离子的电子结构参数

Tab. 5-16 The electronic structure parameters in crystal cell of tetrogo nal ZrO_2

No.	I_a	$D^E n_a$	$D^T n_a$	n_a	$\lvert D^E n_a - D^T n_a \rvert$
A(110)	2	0.52500	0.52533	0.0002	0.00033
B(110)	4	0.51200	0.51233	0.0003	0.00033
C	16	0.36666	0.36699	0.0377	0.00033
D	8	0.36204	0.36237	0.0438	0.00033
E	16	0.22359	0.22392	0.6770	0.00033
K	8	0.36204	0.36237	0.0013	0.00033
L	16	0.22359	0.22392	0.6770	0.00033
M	8	0.22359	0.22392	0.6770	0.00033
β=0.0710nm; $\lvert\Delta D\rvert$=0.00033nm; σ_{Zr}=15; σ_O=4					

表 5-17 m-ZrO_2 晶胞中各离子的电子结构参数

Tab. 5-17 The electronic structure parameters in crystal cell of monoclinic ZrO_2

No.	I_a	$D^E n_a$	$D^T n_a$	n_a	$\lvert D^E n_a - D^T n_a \rvert$
A(100)	2	0.53110	0.53071	0.0002	0.00039
B(100)	2	0.52070	0.52031	0.0003	0.00039
C	2	0.51450	0.51411	0.0004	0.00039
D	8	0.39826	0.39787	0.0181	0.00039
K	16	0.21364	0.21325	0.6803	0.00039
L	8	0.23790	0.23751	0.3098	0.00039
M	8	0.21364	0.21325	0.6803	0.00039
N	8	0.21364	0.21325	0.6803	0.00039
β=0.0710nm; $\lvert\Delta D\rvert$=0.00039nm; σ_{Zr}=13; σ_O=1					

比较 Fe_3Al 和 t-ZrO_2 各晶面的晶面密度可知，Fe_3Al 的(111)面电子密度 $\rho_{(111)}^{Fe_3Al}$ 约为 0，与 m-ZrO_2 与 t-ZrO_2 的相界面上的电子密度的差值 $\Delta\rho<10\%$，因而，两者形成复合材料时，将可能出现如下取向关系

$$(111)Fe_3Al//(100)\ m\text{-}ZrO_2 \tag{5-32}$$

$$(111)Fe_3Al//(110)\ t\text{-}ZrO_2 \tag{5-33}$$

Fe_3Al 与 t-ZrO_2 其他晶面的电子密度差 $\Delta\rho>10\%$，表明界面存在较大的应力，界面为弱结合界面。复合材料界面结合强度是影响增韧效果的主要因素。如果基体与增韧相的相界面结合非常强，

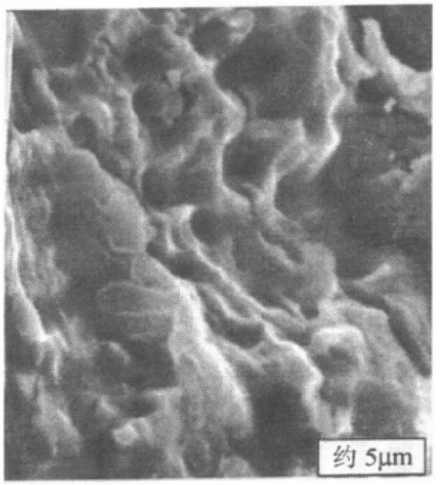


图 5-66　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的断口形貌

Fig. 5-66　SEM image of fracture surface of ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composite

则金属颗粒变形受到的约束也较大，因此在较小的形变下颗粒就断裂破坏了，起不到很好的增韧作用；如果相界面结合强度太低，则基体不能将外力有效地传递到金属颗粒，以至于颗粒未能承受较低的载荷就被拔出，同样不会取得较好的增韧效果。适宜的界面结合强度首先保证基体将外力传到金属颗粒，并在外力的作用下界面发生部分剥离，从而降低基体对金属颗粒的变形约束，使其在断裂破坏前产生一定的塑性变形来消耗更多的外界能量，达到增韧的目的。运用扫描电镜对 3Y-TZP/Fe_3Al 试样的断口进行观察分析，发现大量韧性断裂的 Fe_3Al 颗粒，Fe_3Al 颗粒在断裂破坏前发生了明显的颈缩变形（见图 5-66），这表明基体将外界载荷有效地转递给桥联颗粒，有利于其发生塑性变形，由于在塑性变形过程中消耗了大量裂纹尖端的能量，使复合材料断裂韧性与单相基体相比有了较大幅度的提高。同时，由于当颗粒、晶须等非连续相增韧陶瓷基体时，基体是主要承载体，增韧相的分布是随机的，因此良好的界面结合能使 Fe_3Al 的补强效果得以充分发挥。由此可知：

① ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的力学性能取决于 Fe_3Al 的掺加量。随着 Fe_3Al 含量的增加，复合材料断裂韧性明显提高，当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，K_{IC} 高达 36MPa·$m^{1/2}$，为 ZrO_2（3Y）的 3.6 倍。复合材料的抗弯强度与 Fe_3Al 含量的关系不甚明显，但与单相 ZrO_2(3Y) 相比，仍有不同程度的提高，当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，σ_f 达 1321MPa，较单相 ZrO_2(3Y) 提高了 33%。复合材料的硬度随着 Fe_3Al 含量的增加呈缓慢下降趋势。

② 随着 Fe_3Al 含量的增加，材料的断裂模式由沿晶断裂向沿晶断裂与穿晶断裂相混合转变。在复合材料断口表面普遍存在 Fe_3Al 颗粒的拔出现象及明显的颈缩变形。

③ Fe_3Al 的加入使复合材料弹性模量降低，同时产生热残余应力，这两种效应的共同作用使 t-ZrO_2 的稳定性下降。但由于这种作用的程度较小，t 相下降的幅度较小。当 Fe_3Al 的掺加量为 40%（体积分数）时，t-ZrO_2 的含量由单相时的 99%下降至 94%。

④ ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料中 Fe-Al 金属基化合物的晶粒尺寸在 1μm 左右，ZrO_2 的晶粒尺寸为 350nm 左右。Fe-Al 金属间化合物主要呈等轴状，少部分呈柱状，ZrO_2 均为等轴晶。Fe-Al 金属间化合物主要以多个颗粒聚集的方式分散于在 ZrO_2 中。在 Fe-Al金属间化合物晶内弥散着 ZrO_2 和 Al_2O_3 粒子。

⑤ Fe-Al 金属间化合物存在有序化程度不均匀现象，大部分区域为具有 DO_3 结构的 Fe_3Al 组织，同时存在少量的 B_2 结构。

⑥ 由于热膨胀系数的差异，在界面附近产生了大量的晶体缺陷。位错在晶界及其附近的基体中大量存在，并且在界面处堆积和缠结较为严重，这些位错存在的区域最终形成一层厚度约为 100nm 左右的残余应变层。

⑦ 入射电子束方向为 $[001]_{Fe_3Al}//[011]_{ZrO_2}$ 的 Fe_3Al 与基体 ZrO_2 界面的高分辨表明 Fe_3Al 与基体 ZrO_2 之间界面干净，无反应层和过渡层的存在，即基体与增韧相之间不存在很强的化学键合。Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列不是一一对应的，只是部分互相匹配，形成半共格关系。Fe_3Al 结构的（110）面间距为 $d(220)=0.205$nm，t-ZrO_2 的（111）面间距为 $d(111)=0.296$nm，界面上晶面间错配度 $\delta=30\%$，界面上存在着错配位错。

⑧ Fe_3Al 与 t-ZrO_2 其他晶面的电子密度差 $\Delta\rho>10\%$，表明界面存在较大的应力，界面为弱结合界面。

5.5 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的增韧机制

相对于单相 ZrO_2(3Y)，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的韧性和

强度均有不同程度的提高，在进一步揭示该材料的增韧机制过程中，定量地描述材料的断裂过程，探讨相变增韧和 Fe_3Al 桥联增韧各自对材料韧性的贡献及两者之间的交互作用是十分必要的。目前，围绕陶瓷的强韧化，各国学者将宏观与微观分析相结合、科学与力学相渗透，对各种增韧机制进行了深入的研究 。其中相变增韧机制是研究时间最久的增韧机制，现已建立起了各种相变增韧模型[175~179]。对韧性金属颗粒增韧陶瓷的研究表明，金属颗粒对陶瓷基体的增韧机制主要为桥联机制和区域屏蔽机制[180~184]。本文在已有的相变增韧和桥联增韧的理论基础上，利用跟踪小裂纹压痕法测试了 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的 R 曲线，并通过测定复合材料的相变高度和可相变体积分数，定量地探讨了复合材料的增韧行为。

5.5.1 试样制备与测试

纯 $ZrO_2(3Y)$ 粉体及分别含 15%、30%（体积分数）Fe_3Al 的复合粉体在 1350℃、40MPa 条件下热压烧结 30min，制得相对密度大于 97%的烧结试样。用于 TEM（JEM2000FX，JEOL）观察的薄膜试样先经机减薄至 70μm 后，再用离子减薄机进行离子减薄。对抛光试样进行压痕实验，压痕压制载荷为 300N，在 SEM 下观察裂纹扩展情况。

采用压痕裂纹法测定材料的 R 曲线。具体过程为：用内圆切割机将试样加工成 3mm×4mm×36mm 试件（拉伸面垂直于热压方向）。试样经粗磨、抛光后，在 800℃保温 30min 保温退火处理以消除机加工的残余应力。每组采用三个试样，在维氏压痕载荷 300N、保载 15s 条件下，于每个试样的中心部位打制一个维氏压痕，并使压痕的对角线与试样受拉伸应力方向平行，压痕试样进行 1100℃退火处理以消除压痕残余应力。在光学显微镜下测量压痕的初始长度后，采用三点弯曲法（跨距为 20mm，加载速率为 $0.5mm \cdot min^{-1}$）对试样逐级加载，至每一规定的荷载水平后恒载 20s，卸载后测量压痕的裂纹尺寸，此过程直至试样断裂。在 SEM

下观察抛光试样裂纹扩展情况。

试样表面经打磨抛光后，用 XRD 仪分别对试样表面及断口进行测试，用下式计算单斜相的相对含量[11]

$$V_m = \frac{I_m^{11\bar{1}} + I_m^{111}}{I_t^{111} + I_m^{11\bar{1}} + I_m^{111}} \times 100\% \tag{5-34}$$

式中，V_m 为材料中单斜相的相对含量；$I_m^{11\bar{1}}$，I_m^{111} 和 I_t^{111} 分别为单斜相（111），（111）面和四方相（111）面的衍射强度。

用 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪表征相变高度 h，所用试样尺寸为 3 mm × 4mm × 3mm，于试样中心打制一维氏压痕，压痕载荷 300N，在沿裂纹及垂直方向上（如图 5-67 所示）取点进行显微拉曼光谱分析，由光谱中单斜相特征峰强度和四方相特征峰强度之比，求单斜相的体积分数 V_m[186]

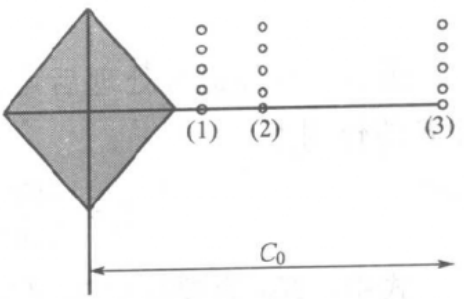


图 5-67 压痕裂纹的显微拉曼光谱分析中所取点的分布

Fig. 5-67 Distribution of the point for the analysis of Raman spectroscopy around indentation crack

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{196}}{[f(I_t^{142} + I_t^{253}) + I_m^{181} + I_m^{196}]} \tag{5-35}$$

式中，比例系数 $f = 0.97$。相变高度 h 由图 5-67 中 $1/2C_0$ 处的系列点的 V_m 确定。

5.5.2 R 曲线的测定原理

在研究材料的断裂行为过程中，仅以 K_{IC} 值来评价材料韧性是不全面的，与裂纹扩展过程紧密相关的 R 曲线行为，可更为确切地描述材料的增韧行为[187]。R 曲线的测定有以下两种方法：一是压痕小裂纹法[188]，通过测量在不同应力条件下裂纹的扩展量求出 R 曲线。二是维氏压痕/抗弯强度法[189]，通过测出负有不同载荷的维氏压痕裂纹试样的抗弯强度得到 R 曲线。压痕小裂纹法所用试样少，可预先确定缺陷的位置，但需跟踪裂纹扩展，对于低韧性陶

瓷材料实施起来有一定难度，适用于高韧性陶瓷。本文所测材料的断裂韧性均在 10MPa·$m^{1/2}$ 以上，故采用跟踪压痕裂纹法测定 R 曲线。

由压痕裂纹强度理论[16]，压痕裂纹尖端的应力场强度因子 K_I 来源于弹性失配所致的压痕残余应力 K_r 及加荷载引起的机械应力 K_a 两部分贡献之和

$$K_I = K_r + K_a \tag{5-36}$$

压痕试样经退火处理后可消除压痕残余应力 K_r，则在外加载荷 F 的作用下

$$K_I = \frac{3FD}{2bh^2}\sqrt{a}Y\left(\frac{a}{h}\right) = K_R \tag{5-37}$$

式中，K_R 为裂纹扩展阻力；b 为试样的厚度；h 为试样的宽度；D 为三点弯曲下支点的跨距；a 为裂纹深度；Y 为一无量纲系数，与裂纹尺寸、试样尺寸即加载速率有关，由文献 [17]，当 a/h 在 0～1 之间时，$Y(a)$ 由下式计算

$$Y(a) = \frac{1}{(1-a)^{3/2}}\left[1.9887 - 1.326a - \frac{a(1-a)}{(1+a)^2}(3.49 - 0.68a + 1.25a^2)\right] \tag{5-38}$$

对于具有 R 阻力曲线行为的材料，当 K_I 大于裂纹扩展阻力 K_R 时，裂纹开始扩展，若 $dK_I/dc \leqslant dK_R/dc$，裂纹进行稳态扩展，当 $dK_I/dc > dK_R/dc$，则裂纹发生失稳扩展，裂纹稳态扩展的临界条件为

$$K_I = K_R \tag{5-39}$$

$$\frac{dK_I}{dc} = \frac{dK_R}{dc}$$

在逐级加载条件下，测量对应不同载荷 F 的裂纹长度 c 值，由 Li[18] 提出的经验公式

$$a/c = 1.2 - 0.2(c/c_0)$$

计算压痕裂纹深度 a，然后由式 (5-37) 计算扩展阻力 K_R，得到 R 曲线。

5.5.3 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的增韧机理分析

对于 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料，其增韧效应来源于 Fe_3Al 颗粒增韧与 ZrO_2 基体相变增韧的协同作用。复合材料断裂韧性的增量可表示为

$$\Delta K(a)=K_m+\Delta K_{Fe_3Al}+\Delta K_{ZrO_2} \tag{5-40}$$

式中，K_m 为基体的断裂韧性；ΔK_{Fe_3Al} 和 ΔK_{ZrO_2} 分别为 Fe_3Al 增韧和相变增韧，其中包括了它们之间的交互作用。

Fe_3Al 作为第二相延性颗粒，主要通过裂纹桥联，即连接扩展裂纹的两表面形成裂纹闭合力，导致基体增韧提高。裂纹桥联增韧效应取决于基体与延性颗粒的热膨胀系数及弹性模量的差异[19]，当基体与延性颗粒的热膨胀系数和弹性模量相差很大时，裂纹将绕过延性颗粒扩展，难以发挥增韧效应。Fe_3Al 的热膨胀系数（$a=11.5\times10^{-6}mm\cdot K^{-1}$）与 ZrO_2（$a=10.4\times10^{-6}mm\cdot K^{-1}$）相近，弹性模量（$E=140GPa$）略小于基体 ZrO_2（$E=210$ GPa），因此裂纹将转向 Fe_3Al 而非绕开它进行扩展，从而可有效发挥 Fe_3Al 的裂纹桥联效果。此外，裂纹桥联增韧效果还和第二相与基体的界面结合状态有关[20,21]。Fe_3Al 的热膨胀系数略大于 ZrO_2，从高温冷却时产生热残余应力使得 Fe_3Al 受到径向拉应力，这将在一定程度上减弱界面结合，从而减缓界面对桥联过程中 Fe_3Al 粒子塑性变形的约束，使 Fe_3Al 的受力大小成为依赖于裂纹张开位移的非线性函数，获得最佳的桥联增韧效果。此外，由于 Fe_3Al 颗粒的团聚状态、晶粒形状、大小及与裂纹面的相对位置等因素都将影响裂纹在颗粒附近的扩展路径，因此除裂纹桥联效应外，裂纹偏转及分叉可共同存在。

Fe_3Al 延性颗粒在提高复合材料韧性的同时，还将与 ZrO_2 相变增韧发生交互作用，Fe_3Al 的裂纹桥联、偏转和分叉作用将增加裂纹扩展路径，并诱发更多的 $t\text{-}ZrO_2$ 相变，这种交互作用加强了相变增韧效应，反过来，ZrO_2 相变所产生的膨胀，将对 Fe_3Al 产生压应力，因此增加了裂纹向 Fe_3Al 的转向，加强了 Fe_3Al 的桥联效应。

此外，由前面的 XRD 结果可知，有少量的 t-ZrO_2 在冷却过程中发生 t→m 相变，此过程将导致 4%左右的体积膨胀，从而诱发显微裂纹，这种尺寸很小的微裂纹在主裂纹尖端过程区内张开而吸收能量，使主裂纹扩展阻力增大，从而使断裂韧性提高。由此可见，正是 Fe_3Al 的裂纹桥联、偏转，ZrO_2 的相变增韧和微裂纹增韧几种增韧机制的协同作用，使复合材料的韧性显著提高。

图 5-68 为抛光试样表面压痕裂纹扩展形态。单相 ZrO_2(3Y) 材料中的压痕裂纹宽而平直［图 5-68 (a)］，而对于 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 材料，在相同压痕压制载荷下，裂纹的初始长度明显变短

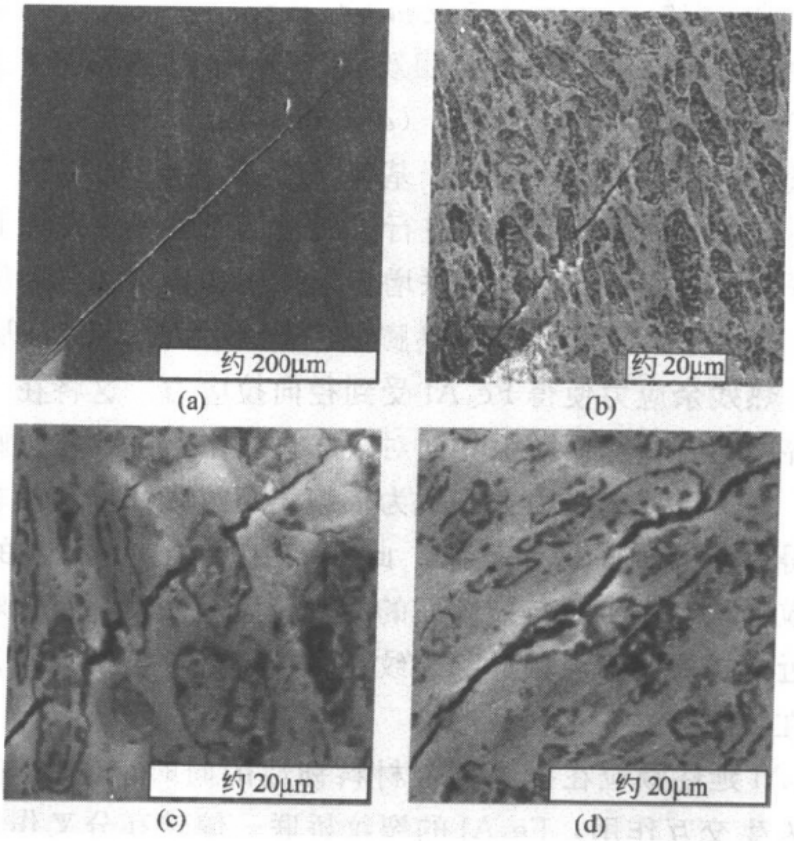


图 5-68　ZrO_2(3Y)和 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料抛光试样表面压痕裂纹扩展形态

Fig. 5-68　Indentation cracks of ZrO_2(3Y) and ZrO_2(3Y)/Fe_3Al composites

[由单相 ZrO_2(3Y) 的 270μm 减小至 80μm，见图 5-68 (b)]，裂纹扩展阻力主要来源于 Fe_3Al 颗粒的桥联作用，由图 5-68 (c) 可见，裂纹通过三个 Fe_3Al 颗粒的桥联，宽度很快变窄乃至消失。此外，当 Fe_3Al 颗粒与裂纹面处于特定的相对位置时，还观察到裂纹的偏转和分叉现象 [图 5-68 (d)]。这些复杂的裂纹扩展方式将在较大程度上吸收裂纹扩展能，从而使复合材料的断裂韧性得以提高。

5.5.4 R 曲线

图 5-69 为单相 ZrO_2(3Y)、TF15、TF30 的 R 阻力曲线。三种材料均表现出 R 曲线阻力行为，即随着外载荷的增加，应力强度因子增长迅速，裂纹稳态扩展，直至达到稳定的韧性值，随后裂纹失稳扩展直至发生断裂。对于单相 ZrO_2(3Y)，裂纹扩展阻力来源于作用于裂纹尖端由应力诱导 t→m 相变产生的闭合力，而复合材料的裂纹扩展阻力来源于 Fe_3Al 颗粒的桥联和基体相变增韧的协调作用，裂纹扩展阻力增大，因而具有更明显的 R 阻力行为，表现在阻力曲线上，复合材料的 R 阻力曲线较单相 ZrO_2(3Y) 陡。由

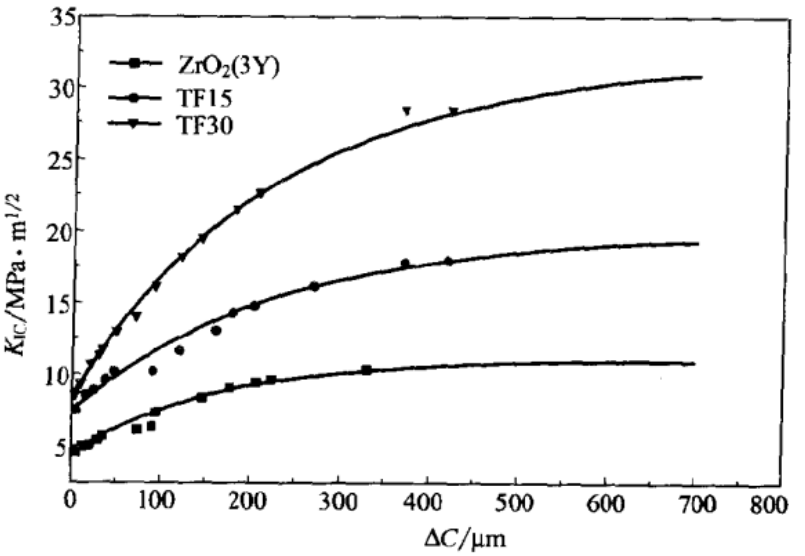


图 5-69 试样的 R 阻力曲线

Fig. 5-69 R-curves of samples

下式指数函数对试验数据进行数学拟合处理，从定量的角度考察材料的阻力曲线行为[196,197]

$$K_R = K_\infty - (K_\infty - K_0) \cdot \exp\left(-\frac{C - C_0}{\lambda}\right) \qquad (5\text{-}41)$$

式中，K_0 为裂纹开始扩展前的初始断裂韧性；K_∞ 为 $C \to \infty$ 时的 K 值；λ 为反应材料断裂特征的常数，其代表裂纹扩展过程中，扩展阻力显著提高的区域的大小[198]；C_0 为压痕裂纹初始长度。拟合所得各参数列于表 5-18 中，由表 5-18 可见，单相 ZrO_2(3Y) 的 K_0 为 4.20MPa·$m^{1/2}$，此值略高于 D. Casellas[199] 的结果，这是由于本文采用热压烧结，试样相对密度接近理论密度，缺陷浓度较低所致。

表 5-18　R 阻力曲线的拟合参数

Tab. 5-18　Regressive parameters of R-curve

材　料	K_∞ /(MPa·$m^{1/2}$)	K_0 /(MPa·$m^{1/2}$)	λ /μm	C_0 /μm	相关系数
ZrO_2(3Y)	11.0	4.20	143.8	185	0.9431
TF15	19.8	6.21	217.3	130	0.9520
TF30	32.0	7.38	226.5	120	0.9789

TF15、TF30 的 K_0 明显高于单相 ZrO_2(3Y)，随着 Fe_3Al 含量的增加，分别增至 6.21MPa·$m^{1/2}$ 和 7.38 MPa·$m^{1/2}$。这是由于 Fe_3Al 颗粒的桥联和相变增韧共同作用所产生的作用于裂纹后端的闭合力，使预制裂纹后的初始韧性明显提高。这一效应也可从相同压痕载荷下，复合材料的初始裂纹 C_0 较单相 ZrO_2(3Y) 明显变短得以体现。从表 5-18 可见，复合材料的 λ 值高于单相材料，表明相变和桥联的共同作用使随裂纹扩展阻力迅速增加的区域增大，材料表现出更多的韧性特征。但相对于扩展阻力，复合材料的 λ 的增幅不很明显，尤其对不同 Fe_3Al 含量的复合材料。这可能与相变增韧和桥联增韧机制本身有关，相对于裂纹偏转、裂纹桥联和相变产生的闭合应力均为短程力。其能提供直接、有效的裂纹扩展阻力[26]，在裂纹扩展尺寸较小时较大，使阻力曲线迅速上升，随着裂纹扩展量的增加，闭合应力迅速下降，曲线趋于平缓。

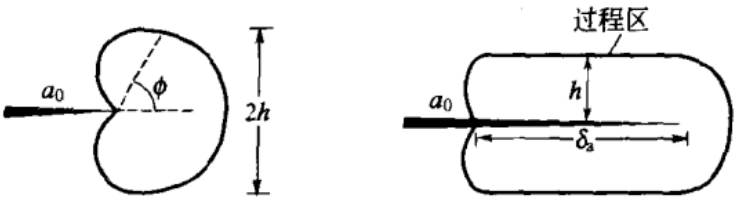
5.5.5 相变增韧和桥联增韧对韧性的贡献

为了进一步定量地描述相变增韧和桥联增韧两种机制各自对材料韧性的贡献，对两者分别进行定量计算。复合材料的断裂韧性可由下式表示

$$K_{IC}=K_0+\Delta K_s+\Delta K_b \tag{5-42}$$

式中，K_0 为无相变增韧及桥联作用的基体的断裂韧性；ΔK_s、ΔK_b 分别为相变和桥联所致的增韧量 。

图 5-70 为含有亚稳 t-ZrO_2 的陶瓷中裂纹开始扩展及扩展一定距离时，裂纹尖端应力场诱发 t→m 相变及其引起的应力变化示意图。当裂纹扩展进入含有 t-ZrO_2 晶粒的区域时，在裂纹尖端应力场的作用下，在裂纹尖端逐渐形成过程区（process zone），图中 h 为过程区高度的一半。位于过程区内的 t-ZrO_2 将发生 t→m 相变，除产生新的断裂表面而吸收能量外，还因相变时的体积效应（膨胀）而吸收能量。这种马氏体相变所产生的晶格体膨胀和剪切在裂纹尖端形成了屏蔽，使裂纹尖端的应力场强度因子小于远场外加的应力强度因子，从而使材料的断裂韧性提高。



(a) 裂纹扩展前原始切口尖端前部起始区　　(b) 裂纹扩展 δ_a 后裂纹前部和后部作用区

图 5-70　相变区示意

Fig. 5-70　Schematic representation of the transformation zone

由相变增韧带来的韧性增量 ΔK_s 可由下式计算[27]

$$\Delta K_s=\frac{\eta E e_T V_f h^{1/2}}{1-\nu} \tag{5-43}$$

式中，E 为复合材料的弹性模量；V_f 为复合材料中可相变的体积分数；η 为与裂纹尖端相变过程区形状及应力特征有关的常数；e_T 为相变应变；h 为相变高度；ν 为泊松比。由式（6-10）可

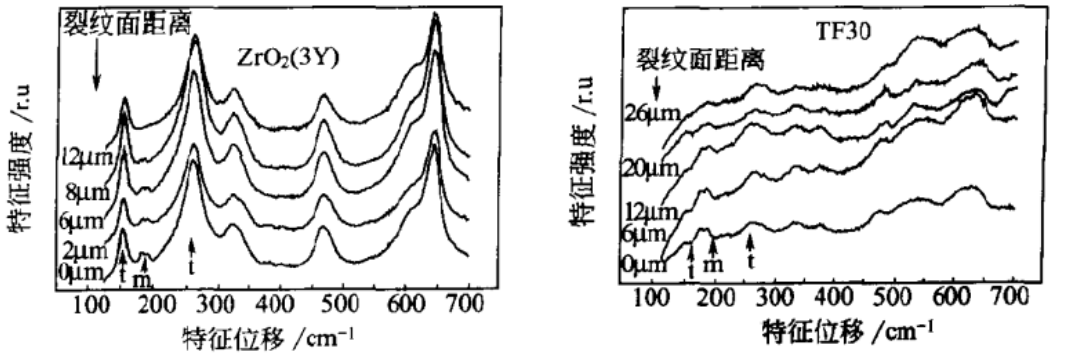


图 5-71　试样压痕裂纹 $1/2C_0$ 处的显微拉曼光谱图

Fig. 5-71　Raman spectra obtained at $1/2C_0$ of indentation crack

见，相变增韧量的大小取决于材料的弹性模量、泊松比、可相变体积分数和相变高度。

利用显微拉曼光谱仪和 XRD 测试了试样的相变高度和可相变体积分数，用所得结果计算相变增韧量。图 5-71 为试样在压痕裂纹的 1/2 处（$1/2C_0$）的显微拉曼光谱结果，拉曼光谱中 $148cm^{-1}$、$264cm^{-1}$ 为 t-ZrO_2 的特征吸收峰，$181cm^{-1}$、$192cm^{-1}$ 双峰为 m-ZrO_2 的特征吸收峰。结果表明，单相 ZrO_2（3Y）具有较小的相变高度（h 为 12μm），TF15 和 TF30 的相变高度高于单相 ZrO_2（3Y），分别为 16μm 和 26μm。试样断口的 XRD 谱表明（见图 5-72 及表 5-19），TF15 和 TF30 的可相变体积分数较单相 ZrO_2（3Y）有不同程度的提高，由单相的 19% 提高至 TF30 的 35%。Fe_3Al 对相变高度及可相变体积分数产生影响的原因可归结为以下两方面。

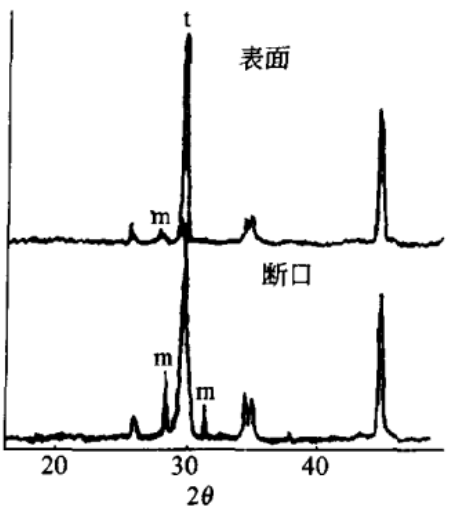


图 5-72　试样 TF30 表面及断口的 XRD 谱图

Fig. 5-72　XRD pattern of surface and fracture surface of TF30

表 5-19　试样断口的 m-ZrO_2 含量 V_m 及相变高度 h

Tab. 5-19　Monoclinic amounts measured in fracture surfaces (V_m) and the values of transformation zone height (h)

材　料	V_m	$h/\mu m$
ZrO_2(3Y)	0.19	12
TF15	0.21	16
TF30	0.35	26

一方面，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的弹性模量随着 Fe_3Al 的加入而降低，根据 Lange[28]，在只考虑体膨胀效应的条件下，m-ZrO_2 的应变能 U_{SE} 由下式计算

$$U_{SE}=\frac{1}{6}\frac{2E_1E_2}{(1+\nu_1)E_2+2(1-2\nu_2)E_1}\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 \tag{5-44}$$

式中，E、ν 为弹性模量和泊松比；1，2 分别表示基体和相变颗粒；ΔV，V 为相变体积变量和初始值。由式 (5-44)，基体的弹性模量越小，则相变应变能越小，基体约束减小，t→m 相变较易进行，可相变体积分数增高。ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料属于此情况。

另一方面，复合材料中桥联作用使裂纹的进一步扩展需要更大的外载荷，外载荷增大将加大相变区高度。

将相变高度 h 和可相变体积分数 V_f 结果代入式 (5-43)，同时考虑体积膨胀和切应变，η 取 0.48，e_T 取 0.05，相变增量计算结果见表 5-20。由表 5-20 可见，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的相变增韧效应高于单相 ZrO_2(3Y)，且随着 Fe_3Al 含量的增加而增大。

表 5-20　由阻力曲线试样的相变增韧量和桥联增韧量

Tab. 5-20　Fracture resistance obtained from R-curve measurements and toughness increment due to phase transformation and bridging

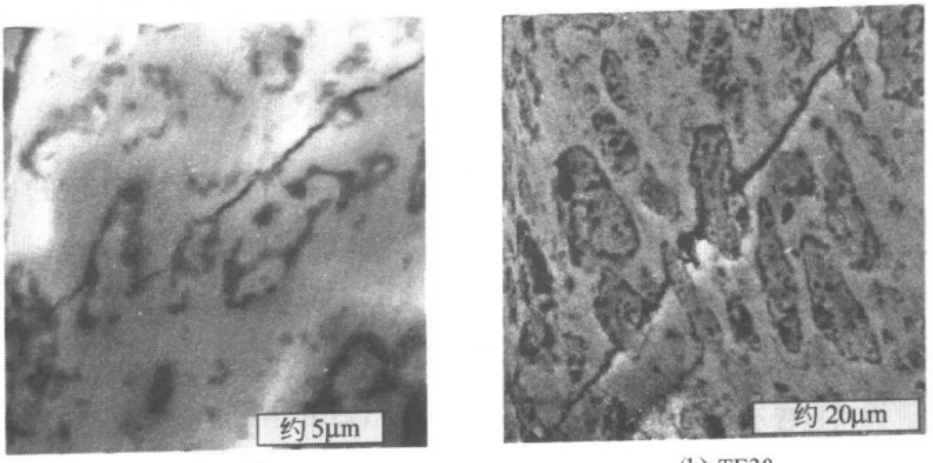
材　料	K_0 /MPa·$m^{1/2}$	ΔK_s /MPa·$m^{1/2}$	ΔK_b /MPa·$m^{1/2}$	K (理论) /MPa·$m^{1/2}$	K_∞ (R-curve) /MPa·$m^{1/2}$	K_{IC} (SENB) /MPa·$m^{1/2}$
3Y-TZP	4.20	4.97	—	9.17	11.0	10.0
TF15	6.21	5.27	6.99	18.52	19.8	19.5
TF30	7.38	8.99	11.24	27.61	31.0	29.1

对于 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料，当裂纹扩展到达颗粒-基体界面，裂纹尖端张开位移在延性颗粒和脆性基体的差异使裂纹钝化，吸收裂纹尖端能量达到增韧的作用。在桥联颗粒种类和颗粒粒径一定的情况下，增韧效果的大小取决于桥联颗粒的断裂方式，当基体为弹性介质时，桥联颗粒与基体界面的结合强度是决定基体约束颗粒变形方式的主要因素。若两相界面结合强度高，金属颗粒变形受到较大的约束力，因此在较小的形变情况下颗粒就断裂破坏了[203,204]；如果相界面结合强度太低，则基体不能将外力有效地传递到金属颗粒，以至于颗粒未能承受较低的载荷就被拔出，同样不会取得较好的增韧效果，适宜的界面结合强度首先保证基体将外力传到金属颗粒，并在外力的作用下界面发生部分剥离，从而降低基体对金属颗粒的变形约束，使其在断裂破坏前产生一定的塑性变形来消耗更多的外界能量，达到增韧的目的。Fe_3Al 与基体 ZrO_2（3Y）之间界面干净，无反应层和过渡层的存在，即基体与增韧相之间不存在很强的化学键合。Fe_3Al 与 ZrO_2 界面两侧的原子排列存在一定的取向关系，界面结合为半共格关系，此种界面结合状态，既保证了基体将外界载荷有效地传递给桥联颗粒，使复合材料获得较高的强度，又不至于使金属颗粒变形时受到太大的约束力，保证了在承载下的塑性变形，从而充分发挥其桥联增韧作用，使复合材料的韧性得以提高。同时 ZrO_2（3Y）/Fe_3Al 试样断口的 SEM 照片亦表明，Fe_3Al 颗粒在断裂破坏前发生了明显的颈缩变形，证实了基体将外界载荷有效地传递给了 Fe_3Al 颗粒，使其发生塑性变形以消耗裂纹尖端的能量，从而使复合材料断裂韧性有了较大幅度的提高。

对于桥联区尺寸远小于裂纹长度和试样尺寸的小尺度桥联，桥联产生的韧性增量由下式计算[31]

$$\Delta K_b = \sqrt{Eft\sigma_0\chi} \tag{5-45}$$

式中，E 为复合材料的弹性模量；f 为桥联相的体积分数；t 为桥联颗粒的粒径，由试样抛光表面压痕 SEM 分析（见图 5-73），一个桥联颗粒普遍由数个 Fe_3Al 晶粒团聚而成，TF15 和 TF30 的 t



(a) TF15　　(b) TF30

图 5-73　Fe_3Al 颗粒裂纹桥联的 SEM 观察

Fig. 5-73　SEM micrograph of Crack bridging of Fe_3Al

分别为 3.4μm 和 4.5μm；σ_0 为桥联颗粒的屈服应力，参照粗晶 Fe_3Al 的屈服强度[32]，由 Hall-Pethe 公式粗略估算本文晶粒尺寸为 1μm 的 Fe_3Al 的 σ_0 为 680MPa；χ 为与桥联颗粒性质有关的无量纲常数，根据 Fe_3Al 与基体结合状态，χ 取 0.68。桥联增韧量计算结果见表 5-20。由表 5-20 可见，复合材料中 Fe_3Al 裂纹桥联对韧性的贡献明显大于相变对韧性的贡献，且由相变增韧和桥联增韧公式计算的断裂韧性值与 R 曲线拟合函数求得的极限裂纹扩展阻力 K_∞ 及用 SENB 法测得的断裂韧性 K_{IC} 吻合较好，表明 R 曲线拟合函数及相变增韧、桥联增韧定量计算中参数的选取是合理的。

5.5.6　$ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料中闭合应力的计算

在 ZrO_2 基体中加入第二相 Fe_3Al 延性颗粒，Fe_3Al 桥联颗粒将在裂纹尖端后方，提供如图 5-74 所示连接裂纹的两个表面，并使裂纹面相互靠近的闭合力，从而导致应力强度因子随着裂纹扩展而增加，起到增韧的作用。由计算可知，对于 TF15 和 TF30，Fe_3Al 闭合应力对韧性的贡献 ΔK_b 分别为 6.99MPa·$m^{1/2}$ 和 11.24MPa·$m^{1/2}$。在极坐标下，裂纹桥联闭合应力 $\sigma(r)$ 可表

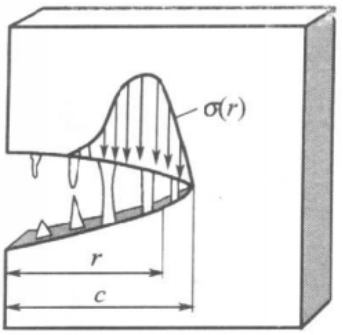


图 5-74 Fe_3Al 颗粒桥联过程示意

Fig. 5-74 Schematic representation of the bridging process formed by Fe_3Al particle

示为[207]

$$\sigma(r)=\alpha r^p+\beta r^q+\gamma r^s \quad (0\leqslant r\leqslant c) \tag{5-46}$$

式中，r 为半月形裂纹中心的距离；p、q 和 s 为任意选择的常数；α、β 和 γ 为与材料的 R 曲线相关的常数。当 $r=0$ 时，闭合应力为 0，随着 r 增加而增加，达到最大值后逐渐降低，当 $r=c$ 时，闭合应力为 0[208]。假设 $p=2$，$q=3$，同时为简化数学处理，假定 $\gamma=0$[207]。

由 Sih 的理论[35]，闭合应力对韧性的贡献 ΔK_b 可由下式计算

$$\Delta K_b=\frac{2}{\sqrt{\pi c}}\int_0^c\frac{\sigma(r)r\mathrm{d}r}{\sqrt{c^2-r^2}} \tag{5-47}$$

将式（5-46）代入式（5-47），p、q 和 s 的取值分别为 2、3 和 0。式（6-14）积分得

$$\Delta K_b=4ac^{5/2}/(3\sqrt{\pi})+3\sqrt{\pi}\beta c^{7/2}/8 \tag{5-48}$$

将 ΔK_b 的值代入式（5-47），结合式（5-46），p，q 的取值及边界条件：$c=r$，$\sigma(r)=0$，即可求出不同裂纹长度 c 所对应的未知常数 α 和 β，再利用式（5-46）求出 σ（r）。表 5-21 为 TF15 和 TF30 的裂纹闭合应力的计算结果。图 5-75 为裂纹闭合应力 σ（r）与裂纹表面的距离 r 的关系曲线。由图 5-75 可见，对应于一定的裂纹长度，裂纹闭合应力由 0 逐渐增大至最大值后，再逐渐减少，在裂纹尖端闭合应力降为 0。由图还可见，闭合应力分布随着裂纹扩展是连续变化的，闭合应力的最大值 σ_{max} 可通过令 $\mathrm{d}\sigma(r)/\mathrm{d}r=0$，求得当 $r=-2\alpha/3\beta$ 时，$\sigma_{max}=4\alpha^3/27\beta^2$。图 5-76 分别为 TF15 和 TF30 的最大闭合应力 σ_{max} 与裂纹长度 c 的关系曲线。由图可见，σ_{max} 随着 c 的增大而减小，这是由于裂纹闭合应力为只作用于裂纹尖端尾流区小范围内的“短程力”，与裂纹偏转和分叉等长程力相

表 5-21　TF15 及 TF30 中不同裂纹尺寸 c 的裂纹闭合应力函数 $\sigma(r)$

Tab. 5-21　Crack closure stress function $\sigma(r)$ for different crack sizes c of TF15 and TF30

材　料	裂纹尺寸 $c/\mu m$	闭合应力分布函数 $\sigma(r)$
TF15	160	$\sigma(r)=0.21781r^2-0.00136r^3$
	260	$\sigma(r)=0.06471r^2-0.00025r^3$
	360	$\sigma(r)=0.02868r^2-0.00079r^3$
	460	$\sigma(r)=0.01554r^2-0.00034r^3$
TF30	160	$\sigma(r)=0.39328r^2-0.00246r^3$
	260	$\sigma(r)=0.11688r^2-0.00045r^3$
	360	$\sigma(r)=0.05179r^2-0.00014r^3$
	460	$\sigma(r)=0.02806r^2-0.00006r^3$

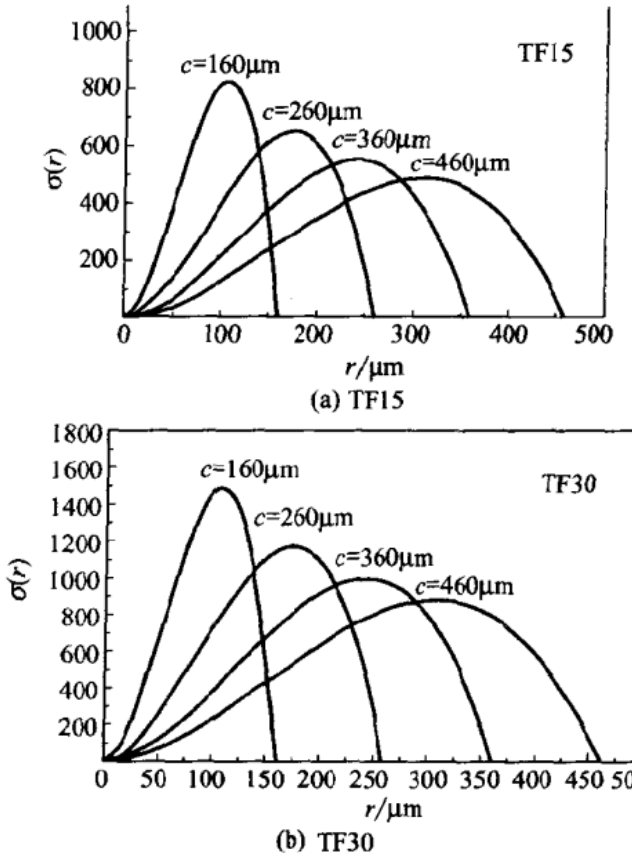


图 5-75　裂纹闭合应力 σ（r）与裂纹表面的距离 r 的关系

Fig. 5-75　Crack closure stress σ (r) distribution as a function of the distance (r) from the center of the free surface

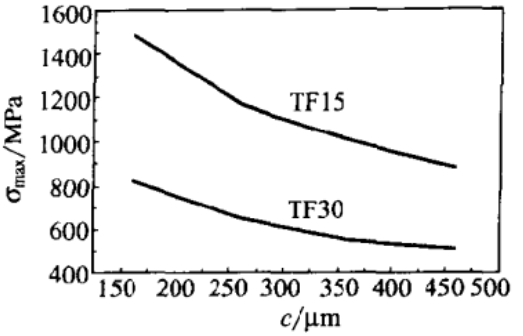


图 5-76　最大闭合应力 σ_{max} 与裂纹尺寸 c 的关系

Fig. 5-76　Maximum crack stress σ_{max} as a function of crack size c

比，这种力能在相对于更短的裂纹长度范围内，提供直接的、有效的裂纹扩展阻力，使材料的断裂韧性提高。比较 TF15 和 TF30 不难发现，对于相同的裂纹尺寸，TF30 的闭合应力的 σ_{max} 高于 TF15 的相应值，这是由于随着 Fe_3Al 含量的增加，在裂纹扩展过程中，有更多的 Fe_3Al 颗粒参与桥联，闭合应力随之增大。

5.5.7　$ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料中残余应力对韧性的贡献

在陶瓷基复合材料中，由第二相颗粒与基体的热膨胀系数（CTE）和弹性模量之间的差异所导致的热残余应力，对材料的力学性能和微观结构将产生一定程度的影响[210,211]。除基体与增韧相的热失配之外，温度的变化是残余应力产生的另一必要条件。Arsenault[211]等人认为，并不是在整个冷却过程中，复合材料中均有残余应力产生，只有在残余应力低于位错增殖应力（即低于金属颗粒的屈服应力）时，复合材料中的热残余应力才可被保存下来。对于 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料，从 1350℃的烧结温度冷却下来，只有在 600℃（Fe_3Al 颗粒发生蠕变时松弛应力的温度，一般为 $0.4T_M$，T_M 为 Fe_3Al 的熔点）至室温这个过程中，才有残余应力的产生。温度高于 600℃时，热错配应力将通过位错增殖的方式得以松弛。

由 Selsing[39]提出的连续均匀无限大基体中存在单个第二相颗粒的模型是计算热残余应力的比较简单的一个模型。

$$P=\frac{\Delta\alpha\Delta T E_m}{(1+\nu_m)+2\beta(1-2\nu_P)} \tag{5-49}$$

式中，$\Delta\alpha=\alpha_P-\alpha_m$；$\nu$，$E$ 分别为泊松比和弹性模量；下标 m，P 分别表示基体和颗粒；ΔT 为当金属颗粒的塑性变形可忽略的温度 T_P（$T_P=0.4T_M$）与室温 T_R 的温度差；$\beta=E_m/E_P$。P 将在基体中形成径向正应力 σ_r 和 σ_t。

$$\sigma_r=-2\sigma_t=-P\left(\frac{r}{R}\right)^3 \tag{5-50}$$

式中，R 是距球心的距离；r 为颗粒的半径。

由式（5-49）可预测出 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的界面应力为 85MPa。ZrO_2 基体受到压应力，Fe_3Al 颗粒受到张应力。以上所用的 Selsing 模型为一简单模型，在实际中第二相是不可能独立存在的，必须考虑第二相是以一定的尺寸和一定数量引入基体中，因此不能以以上简单的模量处理。Taya[214] 提出了考虑第二相颗粒之间相互作用情况下的残余应力场模型。当复合材料冷却至室温时，由金属颗粒与陶瓷基体的热失配引起的应变 ε_{ij}^T 为

$$\varepsilon_{ij}^T=\int_{T_P}^{T_R}(\alpha_P-\alpha_m)\delta_{ij}\,dT \tag{5-51}$$

式中，T_P 为金属颗粒发生蠕变时松弛应力温度；T_R 为室温；δ_{ij} 为 Kronecher 符号。经一系列推导后可得出第二相颗粒及基体材料中的平均残余热应力为

$$\sigma_P^R=\frac{-2(1-f)\beta\varepsilon^T}{A} \tag{5-52}$$

$$\sigma_m^R=\frac{2f\beta\varepsilon^T}{A} \tag{5-53}$$

式（5-52）及式（5-53）中，f 为金属颗粒的体积分数；$\beta=(1-f)(\eta+2)(1+\nu_m)+3\eta f(1-\nu_m)$；$\eta=\left(\frac{1+\nu_m}{1-2\nu_P}\right)E_P/E_m$。

图 5-77 为一个半无限裂纹与 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料中残余应力场相互作用的示意图。Fe_3Al 颗粒的 CTE 值（11.5×10^{-6}）

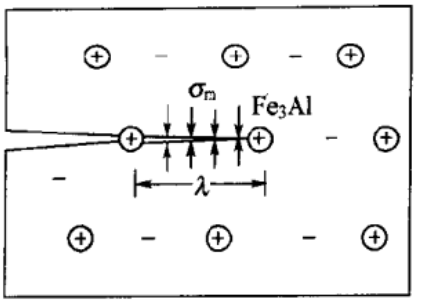


图 5-77 裂纹在残余应力场中扩展的示意

Fig. 5-77 Schematic representation of the crack propagating in residual thermal stresses field

比 ZrO_2 基体的 CTE（10.2×10^{-6}）高，因此 Fe_3Al 颗粒将受到残余拉应力，而 ZrO_2 基体材料受到压应力。当裂纹尖端存在 Fe_3Al 颗粒的桥联区时，裂纹扩展时除受到 Fe_3Al 的闭合应力之外，还将受到基体残余压应力的作用。在残余应力的作用下，裂纹尖端扩展的应力得以提高，从而使材料的断裂韧性提高。Taya 经计算得到基体中热残余应力对复合材料断裂韧性的影响为[214]

$$\Delta K=2\sigma_m^R\sqrt{\frac{2(\lambda-d)}{\pi}} \tag{5-54}$$

式中，d 为颗粒的平均粒径；λ 为复合材料中第二相颗粒之间的平均距离，一般情况下有

$$\lambda=\frac{1.085d}{\sqrt{f}} \tag{5-55}$$

$ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的相关性能参数为：$\nu_P=0.31$，$\nu_m=0.3$，$E_P=190GPa$，$E_m=220GPa$，$\alpha_m=10.2\times10^{-6}/℃$，$\alpha_P=11.5\times10^{-6}/℃$，$f=0.4$，$d=0.9\mu m$，$Fe_3Al$ 的熔点 T_m 为 1500℃，故 $T_P=0.4T_m=600℃$，$T_R=20℃$。将 T_P、T_R、α_m 和 α_P 的值代入式（6-18）中，求得 ε^T 为 0.82×10^{-3}，再将相关数据代入式（5-52）、式（5-53），求得 σ_m、σ_P 分别为 67.1MPa 和 100.6MPa，最后由式（6-21）求出 $\Delta K=0.2MPa\cdot m^{1/2}$。与桥联增韧及相变增韧相比，残余应力对韧性的贡献较小。

需要说明的是，实际上复合材料中热残余应力的分布要比以上模型复杂得多。复合材料的应力分布往往受到颗粒的大小、分布、含量的影响。王宏志[215]、许崇海[42]及赵宏[43]研究发现，当 $\alpha_P>\alpha_m$，基体内不仅存在压应力区，而且存在不同程度和不同范围的拉

应力区，压、拉应力区的结构形式与第二相颗粒的分布方式密切相关。这种复杂的残余应力场分布使得裂纹的扩展模式呈多样性。如果裂纹与压应力线垂直相交，裂纹尖端受到残余压应力将发生闭合；如果裂纹在 Fe_3Al 附近扩展时，由于 Fe_3Al 颗粒受到拉应力作用，裂纹将倾向于沿着拉应力最大的路径向 Fe_3Al 颗粒偏转［如图 5-78（a），（b）所示］；如果裂纹扩展过程中两个方向上拉应力相当，就可能发生裂纹分岔［见图 5-78（c），（d）］。残余应力场对裂纹扩展的这些作用都将在一定程度上增加裂纹扩展阻力，使材料的断裂韧性得以提高，因此残余应力对韧性的贡献应比以上计算的 $\Delta K=0.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 要大。

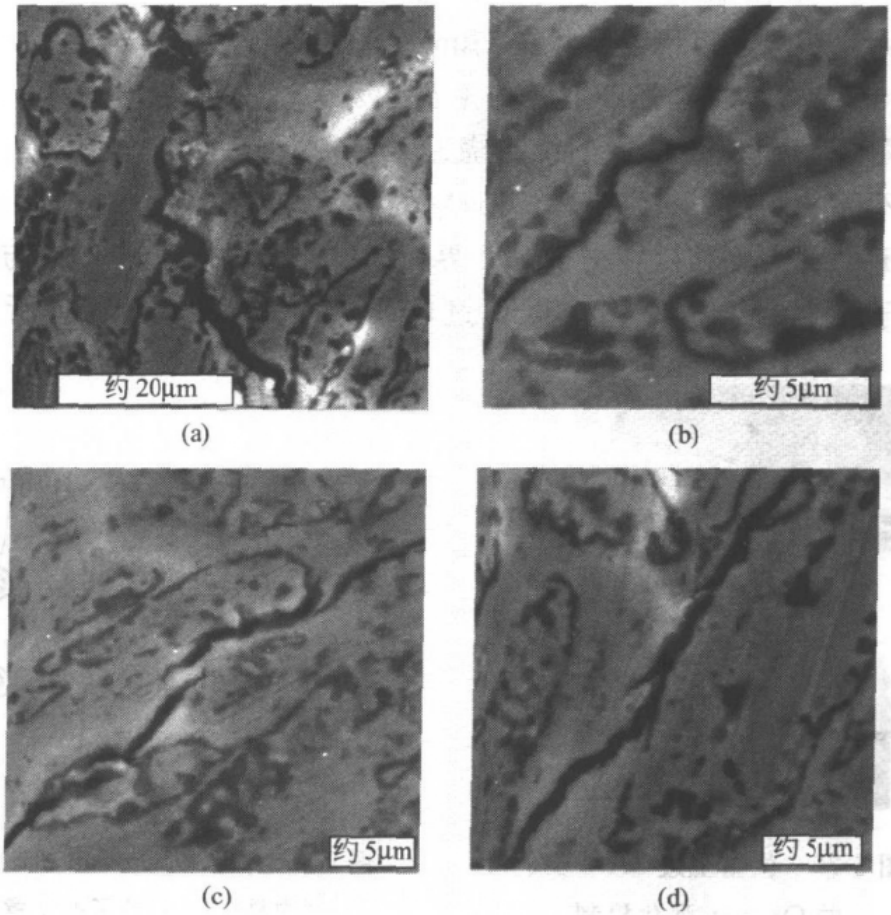


图 5-78　裂纹在残余应力场的作用下发生偏转及裂纹分岔

Fig. 5-78　The deflection and divarication of crack under residual stresses field

5.5.8 “晶内型”ZrO_2、Al_2O_3 颗粒对 Fe_3Al 的弥散强化

由 5.4 节复合材料的力学性能可知，由同样工艺制备的单相 Fe_3Al 样品的硬度为 76HRA，远低于单相 ZrO_2（3Y）的硬度（90HRA），因此按一般的复合原则，复合材料的硬度将明显下降。但实验结果并非如此，复合材料的硬度随着 Fe_3Al 含量的增加下降不显著。当 Fe_3Al 含量为 40%（体积分数）时，复合材料的硬度为 88HRA，只略低于单相 ZrO_2（3Y）的硬度值。这主要是由于 Fe_3Al 晶内的第二相 ZrO_2 及 Al_2O_3 粒子对 Fe_3Al 产生了显著的弥散强化作用。

TEM 观察表明，位于 Fe_3Al 晶内的 ZrO_2 粒子小于 0.3μm。一般认为当增强相颗粒尺寸在 1μm 范围以内，且体积分数较小时，Orowan 强化是引起强度上升的主要原因[218]。

图 5-79 为 Fe_3Al 中的位错绕过 ZrO_2 粒子后在粒子周围留下的大小不等的 Orowan 位错环。ZrO_2 的弹性模量和硬度高于 Fe_3Al，相对 Fe_3Al 为硬相。在与 Fe_3Al 界面非共格条件下，当位错与增强相粒子相遇时，位错将难以切过粒子，而是以如图 5-80 所示的

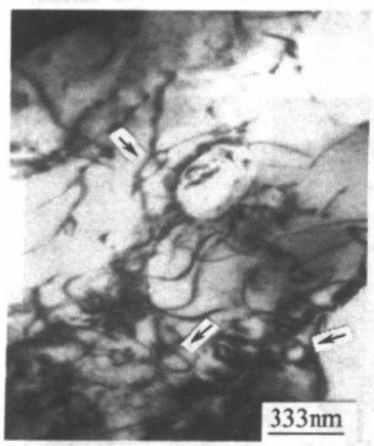


图 5-79 位错绕过 ZrO_2 粒子的 Orowan 强化机制

Fig. 5-79 Orowan strengthening mechanism of dislocations moving around ZrO_2 particle.

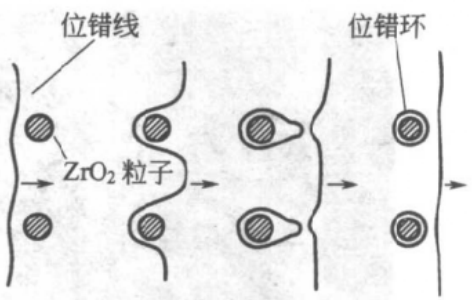


图 5-80 位错以 Orowan 机制绕过“内晶”ZrO_2 粒子的示意

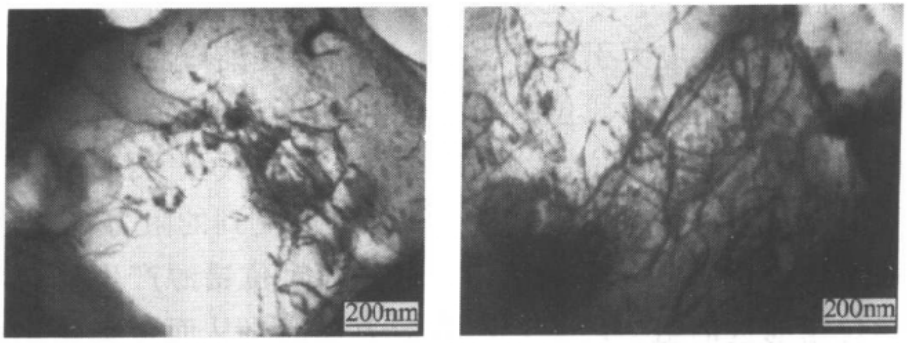
Fig. 5-80 Schematic representation of the dislocation rounding ZrO_2 particle with Orowan mechanism

Orowan 机制绕过粒子，即随着切应力（通常由试样加工、TEM 试样减薄及热残余应力引起）增大，位错线逐渐弯曲成环状并在某处相遇，由于相遇处两段位错的符号相反而互相抵消，形成了包围质点的位错环。同时原位错将继续前进，并在线张力的作用下，重新变直而恢复原状，位错以这种方式运动时受到的阻力较大。每个位错通过粒子后留下一个位错环，这些环对位错源产生反向应力，使后续位错前进的阻力增大，流变应力提高，从而带来强化效应。ZrO_2 与位错相互作用而产生的强度增量，可由 Orowan 关系表示[218]

$$\sigma_0 = \frac{0.83M\mu b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \cdot \frac{\ln(2r/r_0)}{\lambda_s - 2r_s} \tag{5-56}$$

式中，M 是 Taylor 因子；μ 是切变模量；b 为柏氏矢量；ν 为泊松比；r 为粒子半径；r_0 是位错芯半径；$(\lambda_s - 2r_s)$ 表示粒子间距。由式（5-56）可知，当 ZrO_2 体积分数一定时，粒子尺寸越大，粒子间距就越大，Orowan 强化相就越弱。研究表明，当粒子间距大于 1μm 时，粒子的 Orowan 强化效应较小而可忽略不计[219]。只有当第二相粒子细小时，即 $d_m < 1\mu m$ 时，才表现出 Orowan 强化本质。位于 Fe_3Al 晶内的 ZrO_2 粒子的尺寸在 1μm 以内，因此 Orowan 强化效应较显著。

此外，TEM 观察到位错列在 Fe_3Al 晶面上滑移过程中，逐渐在内晶 ZrO_2 颗粒前发生的塞积［图 5-81（a)］和缠结［图 5-81(b)］。塞积群中位错首先都受到外加切应变产生的滑移力，这个力将位错推向内晶 ZrO_2 粒子，并使它们尽量靠拢。其次位错还受到前后所有位错产生的排斥力，这个力使位错群沿滑移面尽量散开。再者位错还受到 ZrO_2 粒子的阻力，这个力是短程力，只作用在 ZrO_2 前的领先位错上。由此可见，塞积群中的每一个位错都处于作用力平衡的位置上，因此形成了如图 5-81（a）所示的分布状态，即距离 ZrO_2 粒子愈近，位错的间距愈小，排列得愈密。由于前面已经塞积的位错对后来的位错产生排斥力，使它停止在一定的距离上，因此整个塞积群对位错源将产生一个反作



(a) 位错塞积　　(b) 位错缠结

图 5-81　ZrO_2 粒子前位错塞积及位错缠结

Fig. 5-81　The dislocation pile-up in front of ZrO_2 particle and dislocation kink

用力，而且塞积群中的位错越多，反作用力就越大，由式（5-7）表示

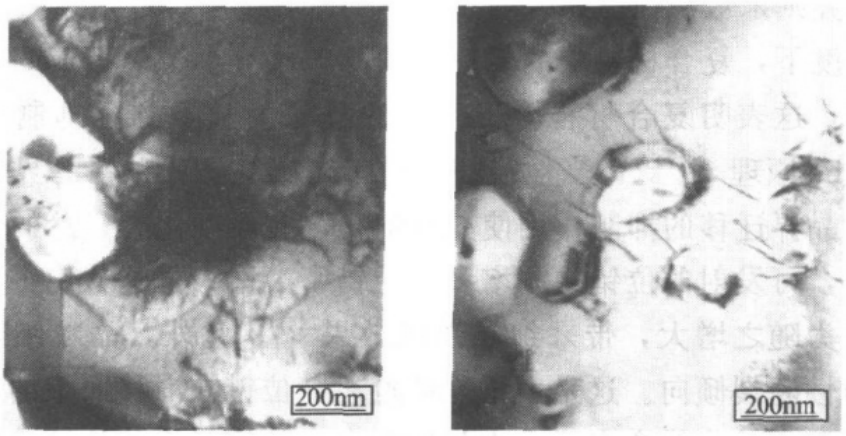
$$\tau = n\tau_0 \tag{5-57}$$

式中，n 为塞积群位错数目。

由式（5-57）可见，位错塞积群对 ZrO_2 切应力是外加切应力的 n 倍。因此在变形过程中，在 ZrO_2 粒子前可由位错塞积产生较高的位错塞积能，从而形成较大的位错塞积应力场，使 Fe_3Al 中运动位错产生应力场，强化 Fe_3Al。

此外，位于 Fe_3Al 晶内的 ZrO_2 与 Fe_3Al 的热膨胀系数存在一定的差异，因此在冷却过程中将产生热残余应力。当热残余应力大于 Fe_3Al 的屈服应力时，热残余应力将被松弛。热残余应力松弛的结果将导致位错密度的增高。由图 5-82 可见，在 ZrO_2 粒子与 Fe_3Al 的界面周围存在着径向辐射状由热失配引起的位错线。ZrO_2 粒子对位错有钉扎作用（图 5-83）。此外，在 Fe_3Al 晶粒内存在着由位错网络形成的细小的胞状亚结构（见图 5-84）。根据 Kuhlman-Wilsdorf 关系，位错胞越小，强化效果越大，并且这种胞不但产生于颗粒附近，而且在远距颗粒的区域也形成规则的胞状组织，具有较好的强化效果[221]。由此可见，由于内晶 ZrO_2 及 Al_2O_3 粒子的存在，使 Fe_3Al 晶内产生了丰富的位错形态。同时由于这两者内晶

粒子尺寸及分布的随机性，因而产生的残余应力场非常复杂，致使位错呈现复杂化和多样化。这些位错的交割、塞积和缠结将在不同程度上提高 Fe_3Al 的流变强度，带来强化效应。



(a) ZrO_2　　(b) Al_2O_3

图 5-82　位于 Fe_3Al 晶内的 ZrO_2 及 Al_2O_3 粒子周围存在的径向辐射状位错

Fig. 5-82　Radial dislocation around ZrO_2 and Al_2O_3 particles in Fe_3Al

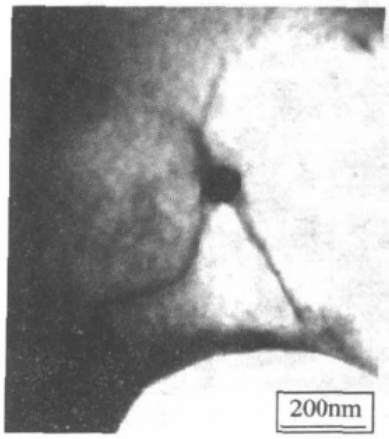


图 5-83　ZrO_2 对位错的钉扎

Fig. 5-83　Dislocation pinning by ZrO_2 particle

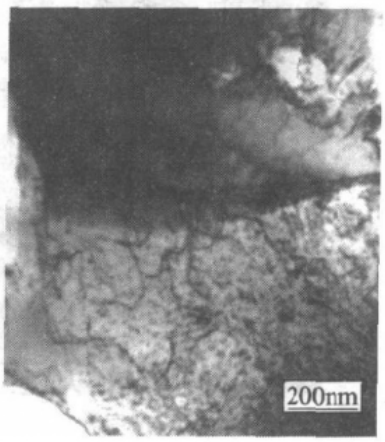
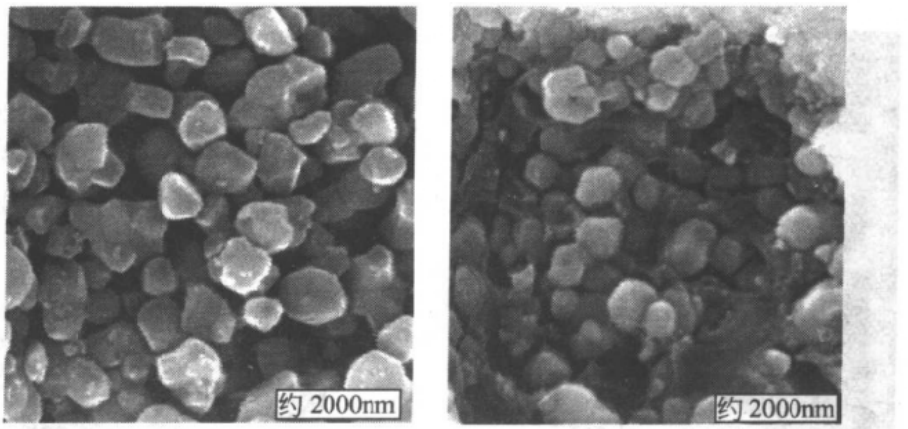


图 5-84　位错相互反应形成的胞状结构

Fig. 5-84　Cell structure formed by the dislocation reaction

图 5-85 为在相同温度（1250℃）下烧结条件下，单相 Fe_3Al 与 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料经 HF 酸侵蚀后的 SEM 照片。复合材料中 Fe_3Al 相的晶界被较好地浸蚀出来，在 Fe_3Al 周围的 ZrO_2 相的晶界则未被浸蚀出来。通过观察 SEM 照片不难发现，在相同烧结温度下，复合材料中的 Fe_3Al 的晶粒尺寸小于单相 Fe_3Al 的晶粒尺寸，这表明复合材料中 Fe_3Al 的晶粒生长受到了抑制。根据 Zenderhe 原理[222,223]，当粒径细小的第二相粒子分布在晶界时，可通过对晶界迁移的抑制作用使晶粒细化。晶粒细化后，总的晶界面积增多，可发射的位错的源增多，位错密度增大，这就使得材料的流变应力随之增大，带来细晶强化效果[50]。此外，晶粒细化还可减小脆性断裂倾向。这是由于晶粒愈粗，位错在滑移面上的运动积累在晶界上的位错愈多，应力集中也愈大，容易导致裂纹萌生在晶界的薄弱部位，并迅速扩展到裂纹临界尺寸直至脆性破坏。综上所述：

① 利用压痕小裂纹法测量了 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的 R 曲线，用指数式经验公式对试验数据进行拟合处理，结果表明，复合材料具有较单相材料更明显的阻力曲线行为。



(a) Fe_3Al　　(b) $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料

图 5-85　Fe_3Al 及 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料在 1250℃热压烧结后的 SEM 照片

Fig. 5-85　SEM micrograph of Fe_3Al and $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ composite hot-pressed sintering at 1250℃

② 单相 ZrO_2(3Y) 具有较小的相变高度（h 为 12μm），TF15 和 TF30 的相变高度高于单相 ZrO_2(3Y)，分别为 16μm 和 26μm。试样断口的 XRD 谱表明，TF30 的可相变体积分数高于单相 ZrO_2(3Y)，分别为 19%（单相）和 35%（TF30）。相变高度和可相变体积分数的增大带来相应增加的相变增韧效应。

③ 复合材料桥联闭合应力计算结果表明，随着 Fe_3Al 含量的增加，在裂纹扩展过程中，有更多的 Fe_3Al 颗粒参与桥联，桥联闭合应力的 σ_{max} 闭合应力随之增大。

④ 与桥联增韧及相变增韧相比，残余应力对韧性的贡献较小，$\Delta K=0.2MPa \cdot m^{1/2}$。但由于残余应力场的复杂性，使裂纹扩展中发生分岔和偏转，因此残余应力对韧性的贡献应比 $\Delta K=0.2MPa \cdot m^{1/2}$ 要大。

⑤ Fe_3Al 中内晶 ZrO_2 和 Al_2O_3 所引起的 Orowan 强化效应、位错塞积、缠结和钉扎及细晶强化效应使 Fe_3Al 得到强化。

5.6 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能

由前面章节可知，在室温下，ZrO_2(3Y)/Fe-Al 复合材料具有较单相 ZrO_2(3Y) 高的断裂韧性和强度，使其除了具有前述单相 TZP 的种种应用之外，还可应用于对材料综合力学性能要求较高的工作场合，如高性能陶瓷刀具、热压及冲模模具领域。在这些领域中，材料往往要承受由急剧的温度改变所带来的热冲击，抗热震性能是需要考核的一项重要指标。提高材料的抗热震性能，首先要避免热震作用下裂纹的成核，要求材料具有较高的原始强度、热导率、较低的热膨胀系数和弹性模量。其次，当热震温差达到一定值之后，为避免裂纹成核后的失稳扩展，要求材料具有低强度高模量[225,226]。从寻求两者的平衡的角度考虑，通过复合化手段，提高材料的强度、断裂能和导热率，可达到整体改善抗热震性能的目的[227]。Fe_3Al 较 ZrO_2 高的韧性、强度、与之相近的热膨胀系数、较高的热导率、较低的弹性模量，使 Fe_3Al 与 ZrO_2 相复合时，可望在增韧的同时改善 ZrO_2 的抗热震性能.

基于此，本节分别采用残余强度法和压痕-淬冷技术测试了单相 ZrO_2(3Y) 及 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能，并用诸抗热震参数（R、R'和R''''）分析了热震性与性能参数之间的关系，同时分析了 R 曲线与抗热震性能之间的相关性，并对单相 ZrO_2(3Y)及 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的压痕裂纹在热震作用下的扩展模式进行研究。

用于热震实验的材料为单相 ZrO_2(3Y)、ZrO_2(3Y)/15%（体积分数）Fe_3Al(TF15) 及 ZrO_2(3Y)/30%(体积分数)Fe_3Al(TF30)三种材料。这三种材料的制备工艺及力学性能测试条件与 5.5.1 节相应部分相同。烧结试样的相对密度、晶粒尺寸及力学性能见表 5-22。

表 5-22　材料的晶粒尺寸、相对密度及力学性能（烧结温度 1350℃）

Tab. 5-22　Grain size, relative density and mechanical properties of materials (sintering at 1350℃)

材　料	Fe_3Al 含量(体积分数)/%	σ_f/MPa	K_{IC} /MPa·$m^{1/2}$	晶粒尺寸 /μm	相对密度 /%
ZrO_2(3Y)	0	988	10.0	0.27	99.9
TF15	15	1100	19.7	0.23(ZrO_2),1.1(Fe_3Al)	98.2
TF30	30	1244	29.5	0.25(ZrO_2),1.1(Fe_3Al)	99.2

利用样品淬冷后由三点弯曲法测量的残余强度来表征材料的抗热震性。淬冷实验是将样品在实验温度下保温 30min，以确保样品均匀受热，然后迅速投入 20℃流动水中激冷，激冷后的样品采用三点弯曲法测试残余抗弯强度。用于三点弯曲测试样品的尺寸为 3mm×4mm×36mm，跨矩为 20mm，加载速率为 0.5mm/min。

用压痕法观察热震条件下裂纹扩展情况，试验所用材料尺寸为直径 30mm，高 4mm 的圆盘［如图 5-86（a）所示］，试样抛光后在抛光面上打制两个维氏压痕［每组采用 4 个试样，每个维氏压痕产生 4 根裂纹，共产生 32 根裂纹，维氏压痕裂纹如图 5-86（b）所示］，单相 ZrO_2(3Y) 的压痕压制载荷为 300N（裂纹初始长度 C_0

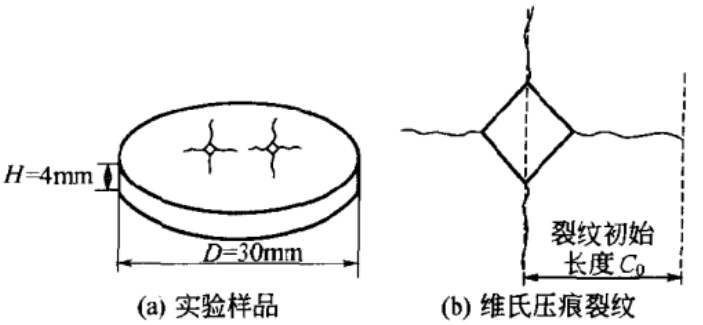


图 5-86　用于压痕-淬冷法实验的样品及维氏压痕裂纹示意

Fig. 5-86　The sample for indentation-quench technique and schematic representation of the Vickers indent crack

为 210μm)，试样 TF30 的压痕载荷为 600N（C_0 为 150μm)。将试样在所研究的温度下保温 30min，然后迅速投入 20℃流动水中激冷，在 SEM 下观察裂纹扩展情况。

5.6.1　复合材料的抗热震性能

图 5-87 为 3 种材料热震后的残余强度与热震温差 ΔT 的关系。由图可见，复合材料的抗热震性明显优于单相材料，表现为残余强度发生急变的临界温差 ΔT_c 随着 Fe_3Al 含量的增加而提高。单相 ZrO_2(3Y) 的 ΔT_c 为 220℃左右，此结果与 Masayuki[229] 的研究相吻合。TF15 在 ΔT_c<350℃范围，残余强度衰减幅度很小。TF30 的强度在 ΔT_c<450℃时无明显衰减，且当 ΔT_c>450℃时，强度衰

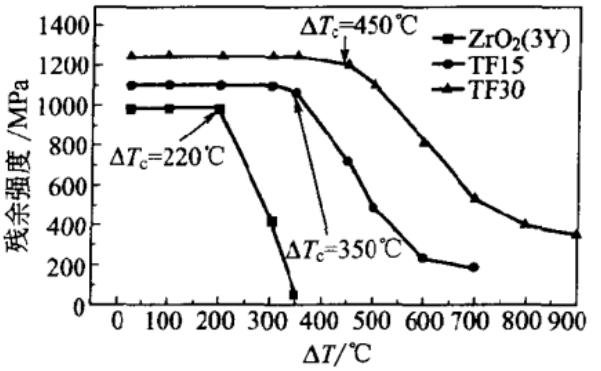


图 5-87　ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能

Fig. 5-87　Thermal-shock behavior of ZrO_2(3Y) Fe_3Al composites

减幅度小于前两种材料，当 $\Delta T_c=800℃$ 时，残余强度为 400MPa 左右。从图 5-87 中可看出，3 种材料均表现为热震断裂和热震损失混合模式，即当 $\Delta T<\Delta T_c$，由于热弹性应变能不足以使裂纹发生突然的失稳扩展，裂纹以稳态方式扩展，材料虽受到一定的热震损伤，但残余强度衰减幅度很小，当 $\Delta T>\Delta T_c$，裂纹发生失稳扩展，强度呈急剧下降趋势。

5.6.2 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料的抗热震参数的评定

陶瓷的热震破坏分为热震瞬时断裂和热震损伤两种类型，前者表现为在热冲击下热震裂纹发生失稳扩展，材料的强度迅速下降，一般用抗热震参数 R 作为陶瓷材料热震断裂能力的量度[228]。

$$R=\frac{\sigma_f(1-\nu)}{Ea} \tag{5-58}$$

$$R'=\frac{k\sigma_f(1-\nu)}{Ea} \tag{5-59}$$

式中，ν 为泊松比；σ_f 为抗弯强度；E 为弹性模量；a 为热膨胀系数。

由式（5-58）及式（5-59）可见，为了提高材料的抗热断裂能力，材料需具有高的原始强度、热导率，低的热膨胀系数和弹性模量。

热损伤表现为陶瓷材料在热冲击作用下发生开裂、剥落，裂纹逐渐扩展，材料的强度逐渐下降。以热弹性应变能和断裂能作为热震损伤的判据，在此基础上导出材料的抗热震损伤参数[228]。

$$R''''=\frac{G_{IC}E}{(1-\nu)\sigma_f}=\frac{(K_{IC}/\sigma_f)^2}{1-\nu} \tag{5-60}$$

式中，G_{IC} 为临界应变能释放率；K_{IC}，σ_f 分别为材料的断裂韧性和抗弯强度。

由式（5-60）可见，提高弹性模量、断裂韧性，适当降低强度可明显提高材料的抗热震损伤。

Fe_3Al 的加入使复合材料的抗弯强度 σ_f、断裂韧性 K_{IC}、热导率 K、泊松比 ν 和热膨胀系数 a 增大，弹性模量降低。计算结果表

明（见表 5-23），复合材料的抗热震参数 R、R'和 R''''均高于单相 ZrO_2(3Y)。比较 R，R'和 R''''不难发现，相对于 R'和 R''''，R 的增幅不明显，这是由于热膨胀系数 a 的增大部分抵消了抗弯强度 σ_f 的增加和弹性模量的降低对 R 的贡献。由于热导率的增加，R'增幅较大，表明复合材料在受到缓慢受热和冷却时，抗热震性能较单相 ZrO_2(3Y) 改善幅度较急冷急热时为大。R''''的增幅在三者中最大，这是由于复合材料断裂韧性的增加使裂纹扩展的势垒增大，从而使抗热震损伤性能损伤明显改善，这与图 5-87 中当 $\Delta T > \Delta T_c$ 时，复合材料的强度衰减率缓于单相材料是相吻合的。以上分析表明，材料的抗热震性能受基于力学参数的诸抗热震参数的控制。Fe_3Al 与 ZrO_2 复合后，通过改变材料的物理及力学性能，使复合材料的抗热震断裂和抗热震损伤能力得到明显改善。

表 5-23　材料的热震参数

Tab. 5-23　Thermal shock resistance parameters of materials

材　料	E /GPa	$a/10^6\,℃^{-1}$	ν	K /W·m^{-1}·K^{-1}	R /℃	R' /W·m^{-1}	R'''' /10^3m^{-1}
ZrO_2(3Y)	220	10.40	0.300	1.50	302	453	14.63
TF15	216	10.56	0.302	2.03	337	684	45.88
TF30	210	10.72	0.303	2.70	386	1042	80.68

5.6.3　R 曲线行为对材料抗热震性能的影响

陶瓷材料的裂纹扩展阻力行为又称为 R 或 K^R 曲线行为，相对于用 K_{IC}值评判材料韧性，与裂纹扩展过程紧密相关的 R 曲线行为，可更为确切地描述材料的增韧行为。用于增加断裂能的各种增韧机制，如裂纹偏转、裂纹分叉、相变增韧、微裂纹增韧、残余应力及裂纹桥联，都将不同程度地消耗裂纹尖端后方的能量，增大裂纹的扩展阻力，使材料表现出 R 曲线行为。这种附加能量消耗机制可同样作用于热震条件下裂纹的扩展，使其具有与承载条件下相似的扩展模式，因此 R 曲线行为可有效表征和估测抗热震行为[229~231]。Hasselman[4] 由 R''''正比于残余强度 σ_R，引入断裂功 γ

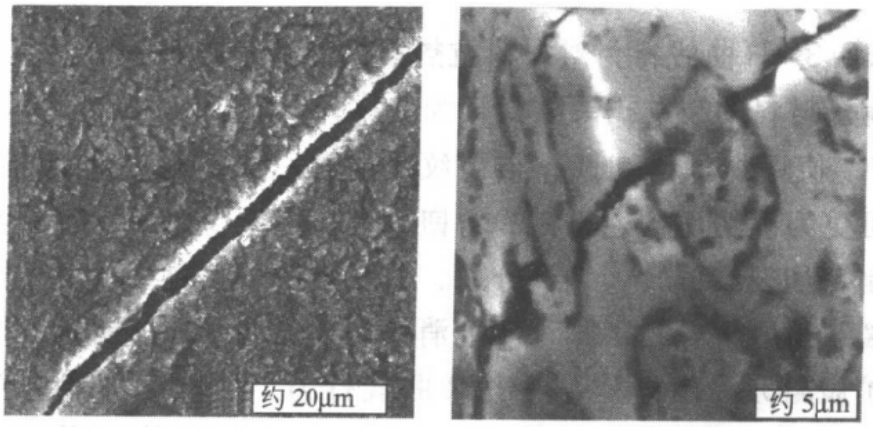
来表征裂纹的稳定性，得到了 R 曲线与热震残余强度之间的关系式

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_B} \sim R''' \sim \frac{\gamma_{WOF}}{\gamma_{ic}} \tag{5-61}$$

式中，γ_{WOF}为使一个裂纹扩展的特定断裂功，大约等于 R 曲线的平均值；γ_{ic}是启动裂纹生长的能量，数值上等于 R 曲线的起始值。γ_{WOF}/γ_{ic}越大，裂纹扩展过程中抵消外界载荷能量的附加能量越大，R 曲线愈陡，材料经热震后残余强度率越高。

由前述可知，单相 ZrO_2(3Y)、TF15、TF30 均表现出 R 阻力行为，即裂纹扩展阻力随着裂纹长度的增加而增加。由于单相 ZrO_2 的裂纹扩展阻力仅来源于外力诱导下的 t→m 相变，而 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料则来源于相变与桥联的协同作用，因此，R 曲线随着 Fe_3Al 含量的增加变得更陡。图 5-88 为单相 ZrO_2(3Y)和 TF30 在 30N 的压痕载荷下的压痕裂纹的 SEM 照片，由图清楚可见 Fe_3Al 对裂纹扩展的桥联作用。单相 ZrO_2(3Y) 的压痕裂纹形状较平直，裂纹初始长度 C_0 约为 185μm，且压痕裂纹较宽。复合材料中由于延性颗粒 Fe_3Al 对裂纹的桥联作用，C_0 明显变短，裂纹宽度变窄。

R 曲线行为对抗热震性能的影响体现在以下方面：一方面，由



(a) ZrO_2(3Y)　　(b) TF30

图 5-88　压痕裂纹扩展的 SEM 照片

Fig. 5-88　SEM photographs of indentation crack propagate

于 Fe_3Al 颗粒的桥联和相变增韧共同作用所产生的作用于裂纹后端的闭合力，使预制裂纹后的初始韧性 K_0 明显提高，由单相的 4.20MPa·$m^{1/2}$ 分别增至 6.21MPa·$m^{1/2}$（TF15）、7.38MPa·$m^{1/2}$（TF30）。K_c 的升高意味着启动裂纹生长需要更大的能量，对应于热震作用，表现为裂纹成核能的提高和 ΔT_c 的增大。另一方面，相对于单相 ZrO_2(3Y)，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料具有更陡的 R 曲线，陡的 R 曲线代表了裂纹扩展过程中更多的附加能量消耗。第五节中对材料的增韧效应的定量分析表明，这种附加能量消耗来源于相变增韧与 Fe_3Al 桥联增韧的协同作用，Fe_3Al 的引入使相变高度 h 和可相变分数 V_f 增大，从而增大了相变增韧效应。同时，ZrO_2 相变所产生的膨胀，将对 Fe_3Al 产生压应力，因此增加了裂纹向 Fe_3Al 的转向，加强了 Fe_3Al 的桥联效应，此效应所产生的作用于裂纹尖端的附加的能量消耗，可在一定程度上抑制热震作用下裂纹的失稳扩展，增大裂纹作稳态扩展的热震温差范围，使抗热震损伤能力提高。此与图 5-87 中当复合材料的 ΔT 接近 ΔT_c 时，裂纹进行稳态扩展，强度略微下降是吻合的。此外，由表5-24可见，复合材料的 λ 值高于单相 ZrO_2(3Y)，表明相变和桥联的共同作用使随裂纹扩展阻力迅速增加的区域增大，裂纹的扩展量增大，导致在热震作用下，材料表现出更高的使用安全性。

需要说明的是，本节 R 曲线测试是缓慢加载（0.5mm·min^{-1}），而抗热震试验使用的是骤然冷却加载（热应力为瞬时的），裂纹所受的应力环境存在一定的区别，故 R 曲线与抗热震性两者之间只存在推论性，更确切的相关性需通过大量的试验进行验证。

5.6.4 压痕-淬冷法表征 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能

采用淬冷-强度法表征 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的抗热震性能。此方法通过做出淬冷后的残余强度与热震温差 ΔT 的关系曲线，将残余强度急剧下降的热震温差定义为临界温差 ΔT_c，用 ΔT_c

作为评价材料抗热震性能的主要指标。材料在热震作用下残余强度的下降是由于缺陷（裂纹）的成核生长引起的，缺陷所造成的热震破坏程度取决于其位置和大小，而这两者都呈统计分布，因此淬冷-强度法需要较多的试样进行淬冷后抗弯强度的测试，以获得具有说服力的数据。而压痕-淬冷法可克服此缺点，其将预制裂纹和淬冷实验结合起来，通过研究预制的已知位置和尺寸的裂纹在淬冷条件下的扩展情况，来评估材料的抗热震性能[8,9]。相对于传统的淬冷-强度法，此方法由于可预先确定缺陷的位置和形状，避免了热震实验的许多不确定因素，且所需试样较少[234]。近年来，压痕-淬冷法越来越多地被用于表征陶瓷的抗热震性能[235~238]。

分别用如下定义的参数 P、E 表征裂纹扩展情况[15]

$$P=\frac{\Delta N}{N}\times 100\% \tag{5-62}$$

式中，N 为压痕裂纹的总数；ΔN 为热震后裂纹发生扩展的数量。

$$E=\frac{C-C_0}{C_0}\times 100\% \tag{5-63}$$

式中，C_0 为裂纹初始平均长度；C 为热震后裂纹的平均长度。

根据抗热震性能的不同，压痕裂纹在热震作用下的扩展可分为三种类型[240]。类型Ⅰ：在所研究的热震温差段内，随着 ΔT 的增加，P、E 缓慢增加；类型Ⅱ：随着 ΔT 的增加，P、E 快速增加，很快贯穿试样表面；类型Ⅲ：在较低 ΔT 下裂纹扩展与类型Ⅰ相同，当 ΔT 达到某一临界值时，裂纹以类型Ⅱ的方式进行扩展。表 5-24 和图 5-89 为单相 ZrO_2(3Y) 及 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料在不同温差热震作用下裂纹扩展情况，所研究的两种材料均具有类型Ⅲ的裂纹扩展模式，具体表现在裂纹的扩展都存在以下三个阶段。①在较低的 ΔT 时裂纹无明显扩展，这一方面是由于热应力低，不足以驱动裂纹的扩展。另一方面，试样在水介质中的表面传热系数强烈依赖于试样表面的温度，当以 20℃的水为冷却介质，以 $\Delta T<$ 100℃进行淬冷试验时，表面传热系数 h 很低[243]，导致较低的热

表 5-24　不同热震温差（ΔT）下裂纹扩展数据

Tab. 5-24　Crack-Growth Data under Different Thermal shock Temperature Difference（ΔT）

材　料	ΔT/℃	E/%	P/%
ZrO_2(3Y)	20	0	0
	40	2.67	13.0
	80	30.3	26.1
	120	52.5	43.4
	175	81.5	52.2
	225	341.7	95.6
TF30	80	8.3	13.0
	120	14.5	17.4
	175	20.4	26.1
	225	25.8	30.4
	275	32.7	39.1
	325	47.7	43.4
	375	60.1	47.8
	425	92.0	60.9
	475	125.9	73.9
	525	384.2	100

应力，从而使裂纹无明显扩展。②在 ΔT 的中间温度段，裂纹开始扩展，但扩展量较小，裂纹的扩展是稳态的。单相 ZrO_2(3Y) 及复合材料 TF30 在此阶段每一根裂纹扩展量不尽相同，尤其 TF30 表现得更为明显，表明在相同的 ΔT 下，每一根裂纹的扩展量并非完全一致，作者认为这主要是由每根裂纹尖端的微观结构的差异造成的。③当 ΔT 到达某值时，部分裂纹迅速发生失稳扩展，迅速扩展贯穿整个试样表面，对于单相 ZrO_2(3Y)，此现象发生在 $\Delta T_U>225$℃，TF30 发生在 $\Delta T_U>525$℃。值得一提的是，在此阶段并非所有的裂纹都发生失稳扩展，仍有部分裂纹发生稳态扩展或不发生扩展，这是由于发生失稳扩展的裂纹长度相当大，必然造成相邻裂纹应力的释放。因此，一旦一个或多个裂纹发生失稳扩展，则热应力将降低，导致部分裂纹不发生扩展或仅发生稳态扩展。Collin[242]认为材料强度的急剧下降是由裂纹的失稳扩展引起的。Col-

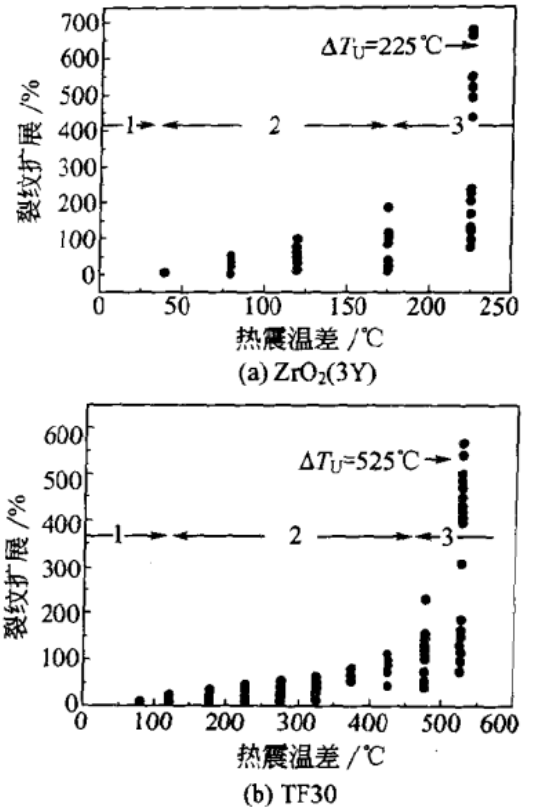


图 5-89　不同热震温差下压痕裂纹的扩展情况

Fig. 5-89　Crack growth in indented ZrO_2(3Y) and TF30

lin 将与阶段③相对应的热震温差定义为 ΔT_U，用 ΔT_U 作为表征材料抗热震性能的指标。

通过比较 ΔT_U 及相同 ΔT 下的 E、P 值可看出，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的 ΔT_U 高于单相材料，且在相同 ΔT 下，前者的 E、P 低于后者，这表明 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料抗热震性能明显高于单相 ZrO_2(3Y)。

5.6.5　用压痕-淬冷法表征抗热震性能的几点讨论

对于热震作用下的陶瓷材料，ΔT_U 由下式给出[242]

$$\Delta T_U = A[K_{IC}(c_U)]\frac{1-\nu}{Ea}\frac{1}{f(\beta)}\frac{1}{\sqrt{a_U}} \tag{5-64}$$

其中

$$A = \frac{3}{4F\sqrt{\pi}} \tag{5-65}$$

$$f(\beta)=\frac{1}{\frac{a}{\beta}+b-ce^{-d/\beta}} \tag{5-66}$$

$$\beta=\frac{rh}{k} \tag{5-67}$$

式中，$K_{IC}(c_U)$ 为裂纹扩展至 c_U 时的裂纹尖端应力强度因子，对于无 R 曲线行为的材料，$K_{IC}(c_U)=K_{IC}$，对于具有明显 R 曲线行为的材料，当 $c>c_U$ 时裂纹将发生失稳扩展，故 $K_{IC}(c_U)$ 应等于或略小于 K_{IC}；ν 为泊松比；E 为弹性模量；a 为热膨胀系数；a_U 为裂纹发生失稳扩展时的深度；β 为 Biot 模数；r 为特征传热长度（为圆盘高度的一半）；k 为热导率；h 为表面传热系数；F 为与裂纹尺寸和形状有关的几何函数；$f(\beta)$ 为热震破坏参数（从 0～1 取值），是 Biot 模数 β 的函数；参考文献 [10]，a，b，c，d 分别取 3.15，1.33，0.266，51.4。

用式（5-64）评价材料的抗热震性能时，高的 ΔT_U 预示着高的抗热震性能。K_{IC}（c_U）、E 及 a 可直接影响 ΔT_U，h、r 及 k 通过 Biot 模数及 $f(\beta)$ 影响 ΔT_U 的大小。由式（5-63）可见，不论 Biot 模数 β 的大小如何，ΔT_U 随着 K_{IC}（c_U）呈线性增长。热导率 k 对 ΔT_U 的影响程度则取决于 Biot 模数 β 的大小，随着 Biot 模数 β 的增大，热导率 k 对 ΔT_U 的影响减弱。此表明在缓慢冷却条件下（如在空气中冷却，$\beta<1$），韧性和热导率都将对抗热震性能参数影响。在急冷（在水中冷却，$\beta\gg1$）条件下，韧性对 ΔT_U 的影响程度远大于热导率对 ΔT_U 的影响。相对于单相 ZrO_2(3Y)，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料具有较高的断裂韧性、热导率和较低的弹性模量。热导率 k 的增加导致了 β 的减少，同时复合材料的表面传热系数 h 也将随着 k 而变化，但表面传热系数 h 的值难以测算。参照文献 [10]，单相氧化锆的 h 取 34000$W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$，复合材料的 h 取 32000$W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$。利用式（5-67）计算 β，后将 β 值代入确定 β 与 $f(\beta)$ 之间的半定量关系式（5-66）中，即可求得 $f(\beta)$。计算结果表明复合材料的 $f(\beta)$ 明显低于单相 ZrO_2(3Y)（结果见表 5-25）。由此可见，复合材料较高的断裂韧性、较低的

弹性模量和 $f(\beta)$ 是导致其抗热震性能提高的主要原因。值得一提的是，由于复合材料热导率的提高对抗热震性能的影响在缓慢冷却条件下（如空气中冷却）更为明显，因此，ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料在此条件下使用时将表现出比急冷条件下更好的抗热震性能。图 5-90 为单相 ZrO_2(3Y) 及 TF30 两种材料在不同临界热震温差 ΔT 作用下的 SEM 照片，图 5-91 为图 5-90 (b) 中单根压痕裂纹的全貌。单相 ZrO_2(3Y) 当 ΔT=225℃时裂纹已扩展贯穿试样（图 5-91），且压痕处在热应力作用下脱落损坏 [图 5-90 (b)]。复合材料在 ΔT=525℃时裂纹开始失稳扩展，只在一个方向上贯穿试样，压痕则完整如初 [图 5-90 (d)]，表现出明显改善的抗热震性能。

表 5-25 材料的 ΔT_U，$f(\beta)$，β 及 h

Tab. 5-25 Estimated values of ΔT_U, $f(\beta)$, β and h

材 料	厚度/mm	ΔT_U	$f(\beta)$	β	h/W·m^{-2}·K^{-1}
ZrO_2(3Y)	4	225	0.69	21.2	34000
TF30	4	525	0.59	8.9	32000

ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料韧性的提高来自于相变增韧和桥联增韧两部分的贡献，Fe_3Al 的引入使复合材料中 ZrO_2 的相变高度 h（发生 t→m 相变区域的大小）和可相变分数 v_f 增大，从而增大了相变增韧效应，导致抗热震性能的提高，此与 Masayuki[19] 及张清纯[20]的研究结果相吻合。在他们的研究中，由于相变增韧效应的增加，材料的临界热震温差 ΔT_c 明显提高。此外，Fe_3Al 的桥联效应也将对抗热震性能产生影响。由图 5-88 可见，单相 ZrO_2(3Y) 的压痕裂纹宽且平直，而在复合材料中 Fe_3Al 颗粒起到明显的桥联作用，这种作用于裂纹尖端的附加的能量消耗，可在一定程度上抑制热震作用下裂纹的失稳扩展，增大裂纹作稳态扩展的热震温差范围，使抗热震损伤能力提高。Z. H. Jin[21] 认为桥联颗粒对抗热震性能的贡献取决于桥联应力 σ_{br} 和热应力 σ_{th} 之比 P，仅当 P 大于 0.2 时可明显降低热应力强度因子，提高抗热震性能。

$$P=\frac{\sigma_{br}}{\sigma_{th}}=\frac{\sigma_{br}(1-\nu)}{Ea\Delta T} \tag{5-68}$$

当桥联颗粒种类一定时，提高桥联颗粒体积分数及晶粒尺寸可提高 P。因此对于 $ZrO_2(3Y)/Fe_3Al$ 复合材料，在综合考虑力学性能的前提下，适当提高 Fe_3Al 的体积分数及晶粒尺寸对改善材料的抗热震性能是有益的。

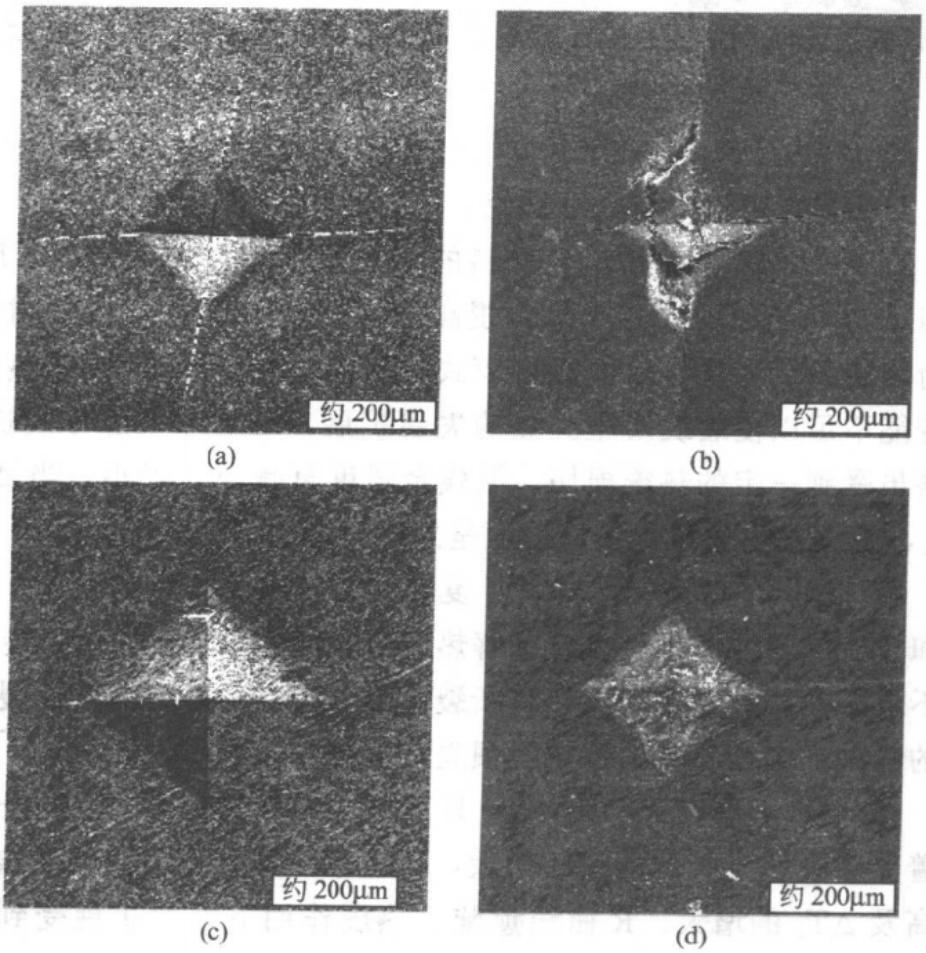


图 5-90　热震前后压痕裂纹的 SEM 照片

(a) 单相 ZrO_2 (3Y) 热震前；(b) 单相 ZrO_2 (3Y) 热震后 (ΔT=225℃)；(c) TF30 热震前；(d) TF30 热震后 (ΔT=525℃)

Fig. 5-90　SEM images of indentation crack before and after different thermal shock temperature difference ΔT,

(a) ZrO_2 (3Y) before thermal shock; (b) ZrO_2 (3Y) thermal shock at ΔT=225℃; (c) TF30 before thermal shock; (d) TF30 thermal shock at ΔT=525℃

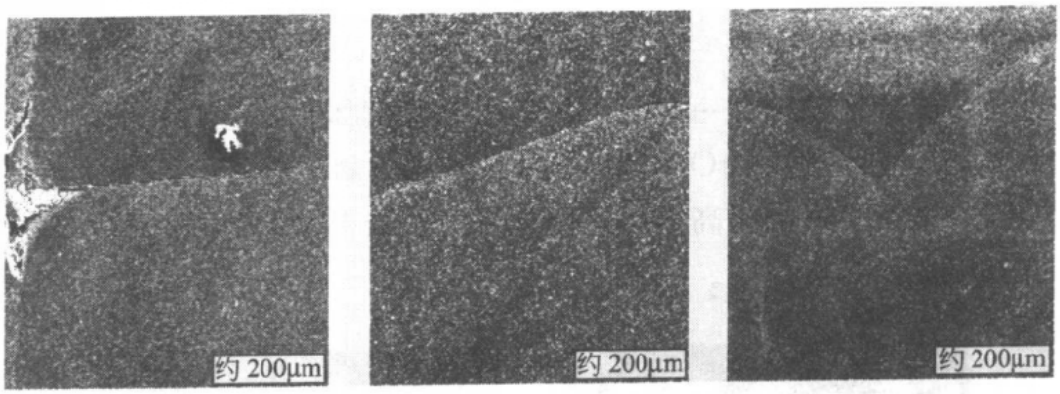


图 5-91　压痕裂纹在 $\Delta T=225℃$ 时裂纹贯穿试样表面

Fig. 5-91　Crack traversing the surface of sample when $\Delta T=225℃$

上述分析可以得出如下结论：

① Fe_3Al 的加入使复合材料的抗热震性能明显提高。ΔT_c 由单相 ZrO_2（3Y）的 220℃左右提高至 TF30 的 450℃。复合材料表现为热震断裂和热震损失混合模式，即当 $\Delta T<\Delta T_c$，由于热弹性应变能不足以使裂纹发生突然的失稳扩展，裂纹以稳态方式扩展，材料虽受到一定的热震损伤，但残余强度衰减幅度很小，当 $\Delta T>\Delta T_c$，裂纹发生失稳扩展，强度呈急剧下降趋势。

② 相对于单相 ZrO_2(3Y)，复合材料较高的抗弯强度 σ_f、热导率和较低的弹性模量可有效缓解热应力，以吸收较多的弹性应变能而不致开裂，从而提高抗热震断裂能力，较高的断裂韧性使裂纹扩展的势垒增大，材料的抗热震损失得以提高。

③ 相对于单相 ZrO_2(3Y)，R 曲线中韧性初始值 K_0 的升高预示着启动裂纹生长的能量的增大，对应于热震作用下裂纹成核能的提高及 ΔT_c 的增大。R 曲线愈陡，热震作用下裂纹扩展受到的阻力越大，材料的抗热震损伤能力越好。

④ 单相 ZrO_2(3Y) 及 ZrO_2(3Y)/Fe_3Al 复合材料的压痕裂纹在热震作用下具有相似的扩展模式：当 $\Delta T<\Delta T_U$ 时，裂纹扩展量较低，且进行稳态扩展；当 $\Delta T>\Delta T_U$ 时，裂纹发生失稳扩展。

附　录

① 颗粒增强复合材料的弹性模量由下式给出[12]

$$E_c = E_p V_p + E_m V_m \tag{1}$$

式中，E 为弹性模量；V 为体积分数；m、p 分别表示基体和增韧相。

② 颗粒增强复合材料的泊松比由下式给出[12]

$$\nu_c = \nu_p V_p + \nu_m V_m \tag{2}$$

式中，ν 为泊松比；V 为体积分数；m、p 分别代表基体及增韧相。

③ 基于球形颗粒模型，颗粒增韧复合材料的热膨胀系数由下式给出[13]

$$a_c = a_m - \left[\frac{3(a_m - a_p)(1-\nu_m)V_p}{|(2E_m/E_p)(1-2\nu)V_m + 2V_p(1-2\nu_m) + (1+\nu_m)|}\right] \tag{3}$$

式中，a 是热膨胀系数；V 是体积分数；ν 是泊松比；m、p 分别代表基体及增韧相。

④ 颗粒增韧的复合材料的热导率由下式求出[14]

$$k_c = \frac{k_m[2k_m + k_p - 2V_p(k_m - k_p)]}{2k_m + k_p + V_p(k_m - k_p)} \tag{4}$$

式中，k 为热导率；V 为体积分数；m、p 分别表示基体及增韧相。

参 考 文 献

1 （日）山口正治，马越佐吉著．金属间化合物．丁树深译．北京：科学出版社，1991

2 李成功，姚熹等著．当代社会经济的先导——新材料．北京：新华出版社，1992

3 尹衍升，施忠良，刘俊友．铁铝金属间化合物——合金化与成分设计．上海：上海交通大学出版社，1996

4 刘志光．Al-Fe 系的机械合金化研究：[博士学位论文]

5 曾汉民．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993. 129

6 郭建亭，殷为民，金匾．长程有序金属间化合物 FeAl 的研究现状与发展．材料科学与工程，1993，11（3）：23

7 谷飚，聂一凡．Fe_3Al 氢致开裂和应力腐蚀的 TEM 原位观察．金属学报，1997，32（7）：707

8 刘毅，鄢定强，林栋梁．金属间化合物 FeAl 超塑性变形中的位错特征．金属学报，1996，32（3）：225

9 万晓景，朱家红，黄胜标．Fe_3Al 与水汽及氢气的表面反应．金属学报，1955，31（4）：181～185

10 余瑞璜．固体与分子经验电子理论．科学通报，1978，23（3）：217

11 McKameyC G，Horton J A，Liu C T. Effect of Chromium on Properties of Fe_3Al. J. Mater Res，1989，4：1156

12 Prakash U，Buckley R. A，Jones H. In：Johnson L A，Pope D P，Stiegler J O. High temperature Ordered Intermetallic Alloys. Pittsburgh，P A：Material Research Society，1991，213：393

13 余兴泉，孙扬善，黄海波．轧制加工对 Fe_3Al 基合金组织及性能的影响．金属学报，1995，31（8）：B368

14 倪瑞澄，孙震．金属间化合物及其粉末冶金材料．粉末冶金技术，1989，7（4）：253

15 McKamey C G，DeVan J H，Tortorelli P E and Sikka V K. A review of recent developments in Fe_3Al-based alloys. J Mater Res，1991，6：1779

16 孙扬善．Fe_3Al 基金属间化合物的性能和应用前景．机械科学与技术，1997，26（4）：33

17 Mckamey C G，Liu C T，David S A，et al. Development of iron aluminides for coal conveysion system，ORNLITM-10793（oak Ridge Nationel laboratory，oak Ridge，TN，July1988.）

18 张忠铧，孙扬善，刘桂君．电刷镀技术对 Fe_3Al 基合金室温环境脆性的改善作用．金属学报，1996，32（9）：955～958

19 张德志，肖记美．温度对 Fe_3Al 抗拉性能影响的研究．材料科学与工艺，1997，15（3）：51～54

20 范润华，刘英才，尹衍升．Fe_3Al 金属间化合物强韧化研究进展．材料科学与工程，1997，15（4）：47～49

21 张玉军，范润华，潭训彦等．金属间化合物———一种新型的陶瓷增韧材料．现代技术陶瓷，1998（增）：438～440

22 郦定强，孙宝德，林栋梁．温度对 FeAl 合金拉伸力学性能和断裂方式的影响．机械工程材料，1996，20（6）：5～7

23 张忠铧，孙扬善．Fe_3Al 基合金力学性能和显微组织的关系研究．材料工程，1997，7：17～18

24 Mckamey C G. et al. A Review of Recent Dvelopments in Fe_3Al-based Alloys J. Mater. Res，1991，6（8）：1779

25 George E P and Liu C T. Brittle Fracture and Ductility Improvement in Nickel and Iron Aluminides，to be published in Proceedings of C-MRS International 90，edited by H. Li（Elsevier Science Publishers B. V.，1991）

26 Yin Yansheng. Analysis of Valece Electron of Intermeterallic Fe_3Al Compound. Materials Chemistry and Physics，1995，（39）：243～247

27 郦定强，林栋梁，刘俊亮等．大颗粒 FeAl 合金超塑性变形的显微组织演变和变形激活能．金属学报，1997，33（9）：898～900

28 尹衍升．新型金属材料的理论设计及电子结构研究：［博士后研究报告］．大连：大连理工大学，1995.7

29 尹衍升．合金化对铸态 Fe_3Al 材料的作用与机制的研究：［博士学位论文］．南京：东南大学，1993.3～8

30 Prakash U，Buckley R A，Jonrs H. In：Johnson L A，Pope D P，Stiegler J O. High temperature Ordered Tntermetallic Alloys. Pittsburgh，PA：Material Research Society. 1991，213：186

31 Mendiratta M G，Ehlers S K，Dimiduk D M，Kerr W R. A Review of recent developments in iron aluminides. In：Stoloff N S，Koch C C，Liu C T，Izumi O. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys. Pittsburgh，PA：Material Research Society，1987，81：393

32 Stoloff N S and Davies R G. The plasitic deformation of ordered FeCo and Fe_3Al Alloys. Acta Metall，1964，12（5）：473

33 Mendiratta M G，Ehlers S K，Chatterjiee D K，Lipsitt H A. Tensile flow and fracture behavior of DO_3 Fe-25At. Pct and Fe-31At. Pct Al Alloys. Metall Trans A，1987，A18：283

34 郭建亭，殷为民，金涵．长程有序金属间化合物 FeAl 合金的研究现状与发展．材料科学与工程，1993，11（3）：29～31

35 Moret M，Jongenburger C P and Zhuang L. Influence of humidity on the room temperature tensile properties of Fe_3Al-based Alloys. Scr Metall Mater，1994，31（9）：1135

36 Mckamey C G，et al. A Review of Recent Dvelopments in Fe_3Al-based Alloys J. Mater. Res，1991，6（8）：1779

37 范润华．Fe_3Al 金属间化合物材料的强韧化机制研究：［博士学位论文］．济南：山

东工业大学，1998，8：89～92

38 Koch C C. A Review of recent developments in iron aluminides. In：Koch C C，Liu C T，and Stoloff N S，et al. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys. Pittsburgh，PA：Material Research Society，1985，39：397

39 Rangnath S，et al. On the flow behavior of combustion synthesized Fe-Al-Nb system. Scr Metall Mater，1991，25：1593

40 Longworth H P，Mikkola D E. Effects of alloying addition of titanium，molybdemum，silicon，hafnium and tantalum on the microstrcture of iron aluminides near Fe_3Al. Mater Sci Eng，1987，96：213

41 潘金生，仝建民，田民波编．材料科学基础．北京：清华大学出版社，1999.97，581，587，180

42 鄢定强，孙保德．FeAl金属间化合物的高温形变性能．材料工程，1998，10：12

43 Stoloff N S，Symposium，High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. 1985，39：3

44 Liu C T and Inouye H，Control of ordered structure and Ductility of $(Fe，Co，Ni)_3V$ Alloys. Metall. Trans，1979，10A：1515

45 Liu C T，White C L and Horton J A. Effect of Boron on Grain- boundaries in Ni_3Al. Acta Metall，1985，33：213

46 Yoo M H，Sass S C，Fu C I，et al. Peformation and fracture of intermetallices. Acta Metall Mater，1993，41：987

47 薛烽，孙扬善．W对Fe_3Al基合金高温力学性能的改善．东南大学学报，1998，28（1）：91

48 Bahadur A，Kumar B R，Mohanty O N. Ductility improvement in iron aluminides. J. Mater. Sci，1995，30：3690

49 尹衍升等．铸造Fe_3Al金属间化合物研究及应用开发．山东省科学技术委员会鉴定项目，1997.10

50 Mehl M J，Osburn J E，PaPaconstantopoulos D A，et al. Alloy phase stability and Design，Meterials Research Society Symposia，Proceedings. In：stocks G M，Pooc D P. Giamei A F，Materials research Society. pittsburgh，1991：277

51 张蕾蕾，陈达，林栋梁．材料开发与应用，10（5）：44

52 周科朝等．材料导报，3（3）：10

53 Brandes E A，Smithells MEHALS Referance Book，Sixth edition. London. Butteruorths，1983.56

54 钛铝金属间化合物及应用．材料开发与应用，1994，9（4）：47

55 曲恒磊．材料导报，2000，14（10）：32

56 夏冬生，郭建亭，李博，李谷松．NiAl（Co）系机械合金化的研究．金属学报，1999，35（3）：320～324

57 郭建亭，谷月峰，林栋梁．Zr对Ni_3Al晶界及力学性能的影响．金属学报，1995，31（3）：120～124

58 张迎九，谢佑卿，李卫民等．Li 对 Ni_3Al 力学性能的影响．金属学报，1996，32（5）：479～482
59 闫运琪等．材料导报，2000，14（2）：32
60 陈国良．金属间化合物结构材料研究现状与发展．材料导报，2001，14（9）：1～5
61 Sun Wei ying，et al. J. Am. Ceram. Soc，1991，74（10）：2547～2250
62 Sun W Y，Wu F Y，Yan D S. Mater. Lett，1987，5（1～2）：11
63 姜涛，薛向欣，杨建．复相 sialon 陶瓷材料的研究进展．材料导报，2001，15（9）：30～32
64 郭景坤．硅酸盐通报，1995，14（4）：18
65 冯志峰，徐政，张培志．陶瓷工程，1998，32（5）：37～41
66 王零森．碳化硅纤维强化 7740 硼硅玻璃和 LAS 玻璃陶瓷复合材料显微结构和热暴露后界面特征．硅酸盐学报，1989，17（5）：394～400
67 郭景坤．陶瓷材料的强化与增韧新途径的探索．无机材料学报，1998，13（1）：23～26
68 徐跃萍，郭景坤等．硅酸盐学报，1991，19（3）：269～273
69 仇海波，高濂，冯楚德等．无机材料学报，1994，9（3）：365～370
70 施而畏，夏长泰，王步国等．无机材料学报，1996，11（2）：193～206
71 施而畏，李怀顺等．人工晶体学报，1993，22：79～86
72 刘志恩，薛志云．溶胶凝胶法制备超细莫来石粉末．上海建材学院学报，1992，5（3）：151～158
73 葛启录，雷廷权．Al_2O_3-ZrO_2 陶瓷复合材料研究进展．金属科学与工艺，1992，11（1）：85～99
74 Kommarnem S，Roy R，Li ce H. Mat. Res. Bull，1992，27（12）：1393～1405
75 Orth D A，Ibid，1：75
76 Park D G，James M. Burlitch. Chem. Mater，1992，4（3）：500～502
77 Komeya K and Inone H. J. Mat. Sci，1975，10（7）：1248
78 Lea I G and Cutler I B. In Nitrogen Ceramics Ediced by P. Poper. Noo-rdltoff，Leyden. The Netherlands，1977. 175
79 Zubair A. Munir 著．通过自蔓延燃烧法合成高温材料．傅正义，李杰仁译．国外建材科技，1990，99～108
80 Zhao S Z，Zhang Z S，et al. Silia Acta（Chinese），1988，16：189～192
81 Lee H J，Eguch K，Yoshida T，et al. J. Am. Ceram. Soc，1992，75（12）：3293～3362
82 郑秀华，钟家湘，刘沙涛等．材料研究学报，1996，10（3）：307～309
83 郭景坤，徐跃萍．硅酸盐学报，1992，20（3）：286～291
84 田明源，施而畏，仲维卓等．纳米陶瓷与纳米粉末．无机材料学报，1998，13（2）：129～137
85 匡杲，冯琦，李道火．全国第二届纳米固体学术讨论会论文集．合肥，1991.3
86 郑治沙．中国科学院上海硅酸盐研究所博士后研究报告，1995
87 李世普主编．特种陶瓷工艺学．武汉：武汉工业大学出版社，1995

88 斯温 M. V 编．见：第 11 卷．郭景坤等译．卡恩．R．W，哈森 P，克雷默．E. J. 材料科学与技术丛书．陶瓷的结构与性能．北京：科学出版社，1998，8
89 郭可信，叶恒强．高分辨电子显微学．北京：科学出版社，1985. 271～272
90 潘敏元．Al_2O_3 基金属陶瓷刀具材料研究．山东工学院学报，1985，17 (3)：26
91 周玉．陶瓷材料学．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1997. 95，382，447，453
92 欧阳世翕．先进陶瓷材料的研究进展与思考．现代技术陶瓷，1998 (增)：1～3
93 林广勇．SiC 晶须增强氧化物陶瓷的组织结构与力学性能：[博士学位论文]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，1993
94 曾汉民．高技术新材料要览．北京：中国科技出版社，1993. 573～576
95 新原皓一．ヤテミツケス复合体のナノ构造制御と机械的性质．粉体および．粉末冶金，1990，37 (2)：348～351
96 邵义，田杰谟，梁勇．纳米 Al_2O_3 在 Si_3N_4 多晶烧结体中行为分析．现代技术陶瓷，1998，(增)：316
97 杨辉，张大海，葛曼珍，彭红．Al_2O_3/SiC_P 复相陶瓷表面加工特性．现代技术陶瓷，1998，(增)：422
98 杨辉，张大海，葛曼珍，彭红．Al_2O_3/SiC_P 复合陶瓷力学性能研究．现代技术陶瓷，1998，(增)：427
99 王昕等．纳米复合陶瓷研究进展．复合材料学报，1999，16 (1)：105
100 童桥新．机械合金化应用新领域．材料科学与工程，1991，9 (1)：33～37
101 赵永春，武高辉．复合材料学报，1998，15 (3)
102 武建军，张运．复合材料学报，2000，17 (2)
103 王玉林，赵乃勤．复合材料学报，1998，15 (1)
104 杨川，刘世楷．材料研究学报，1999，13 (3)
105 周泽华，丁佩道．材料导报，2000，14 (4)
106 张二林，杨波．材料工程，1998，3
107 周洋，杜林虎，赵家培．叠层结构陶瓷基复合材料及其薄壁异型零件的 GC＋HMP 制备技术．现代技术陶瓷，1998，(增)：354～355
108 张立同．航空发动机用长寿命高温陶瓷基复合材料的研究与应用．现代技术陶瓷，1998，(增)：5
109 周龙捷，黄勇，谢志鹏等．碳化硅的凝胶注模成型．现代技术陶瓷，1998，(增)：864
110 张灿英，戚平，李镇江等．α-Al_2O_3 及 Al_2O_3 纤维基复相陶瓷凝胶注模成型工艺的研究——悬浮体的制备及流变特性．现代技术陶瓷，1998，(增)：874
111 胡建恺，张谦琳．超声检测原理和方法．北京：中国科学技术大学出版社，1993，246
112 袁振明，马羽宽，何泽云．声发射技术及其应用．北京：机械工业出版社，1985. 86
113 Draper S L，Gaydosh D J and Nathal M V. Conmpatibility of Fe-40Al with various fibers. J. Mater. Res，1990，5 (9)：1976

114 Misra A K. Identification of thermodynamically stable reinforcement materials for iorn aluminide matrices. Metall Trans, 1990, 21A (2): 44

115 Tuan W. H, Chang S. T, Chou W B, et al. Effect of Iron Addition on the Mechanical Properties of Al_2O_3-NiAl CMMCs. Key Eng Mater, 1997, 5: 447～454

116 范润华，尹衍升，边秀房. Fe-Al基复合材料化学相容性热力学分析. 复合材料学报，1998，15 (1)：30～33

117 Miracle D B, Anton D L et al. Intermetallic Matrix Composite. Pittsburgh, P A: Material Research Society, 1992: 273

118 Anton D L et al. Intermetallic Matrix Composite. Pittsburgh, P A: Material Research Society, 1990, 194: 127～129

119 Stoloff N S. Iron aluminides: Present status and future prospects. Mater. Sci. Eng, 1998, A258: 1～14

120 C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001, 46: 1～184

121 Huang B L, Perez R J, Lavernia E J. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying. Nanostructured materials, 1996, 7 (1): 67～79

122 周玉，武高辉. 材料分析测试技术——材料X射线与电子显微分析. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1998

123 柯列迪 BD 著. X射线金属学. 冯根源译. 北京：中国工业出版社，1965. 233，179～181

124 Varin R A, Wexler D, Calka A. Formation of nanocrystallic cubic (LI2) titanium trialuminide by controlled ball milling. Intermctallics, 1998, 6: 547～557

125 Varin R A, Bystrzycki J, Calka A. Characterization of nanocrystalline Fe-45at% Al intermetallic powders obtained by controlled ball milling and the influence of annealing. Intermetallics, 1999, 7: 917～930

126 Yavari A R. Disordering kinetics and magnetic properties of mechanically disordered nanocrystalline LI2-type Ni_3Al+Fe alloys. Acta Metall, 1993, 41: 1391～1396

127 Cardelline F, Contini V, Mazzone G. Ordering kinetics of disordered Ni_3Al synthesized by mechanical alloying. Scripta Metall Mater, 1995, 32: 641～646

128 Gialanella S, Delorenzo R, Guella M. Dilatometry of Ni_3Al powder disordered by ball-milling. Intermetallics, 1995, 3: 1～8

129 陈国良，林均品. 有序金属间化合物结构材料. 北京：冶金工业出版社，1999. 112～114

130 Gedevanishvili S, Deevi S C. Processing of iron aluninides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route. Mater. Sci. Eng, 2002, A325: 163～176

131 尹衍升，施盅良，刘俊友. 铁铝金属间化合物. 上海：上海交通大学出版社，1996

132 Bakker H, Zhou G F, Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. Progress in Materials Science, 1995, 39: 159～241

133 Ikeda O, Ohnuma I, Kainuma R. Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-28Al system. Intermatallics, 2001, 9: 755～761

134 Rabin B H, Weright R N. Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behavior. Metall. Trans, 1991, A22 (2): 277～284

135 Sarkar S, Bansal C. Atomic disorder-order phase transformation in nanocrystalline Fe-28Al. J. Alloys. Compounds, 2002, 334: 135～142

136 Massalski T B et al. Binary alloy phase diagrams. Metals Park, OH: ASM, 1986

137 范润华，孙康宁，尹衍升等．Fe_3Al 金属间化合物的机械合金化．机械工程学报，2000，36 (8)：55～60

138 尹衍升，刘俊友，施忠良．合金化对铸态 Fe_3Al 合金压缩性能的影响．应用科学学报，1995，13 (4)：393～399

139 Zhu Su ming, Makoto Tamura, Kazushi Sakamoto. Characterization of Fe_3Al-base intermetallic alloys fabricated by mechanical alloying and HIP consolidation. Materials Science and Engineering, 2000, A292: 83～89

140 Ko S H, Ginanamoorthy R, Hanada S. Effect of environment on tensile ductility and fracture toughness of iron aluminides. Mater. Sci. Eng, 1997, A222: 133～139

141 Schneibel J H, George E P, Anderson I M. Tensile ductility, slow crack growth, and fracture mode of ternary B2 iron aluminides at room temperature. Intermetallics, 1997, 5: 185～193

142 Hague D C, Mayo M J. Modeling densification during dintering-forging of yttria-partially-stabilized zirconia. Mater. Sci. Eng, 1995, A204: 83～89

143 Kim K T, Kim H G, Jang H M. Densification behavior and grain growth of zirconia powder compact under high temperature. International Journal of Engineering Science, 1998, 36: 1295～1312

144 Lange F F, Kellte B J. Thermodynamics of densification—part Ⅱ grain growth in porous compacts and relation to densification. J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72 (5): 735～742

145 Brook R J, In: Treatise on Mater. Sci. and Tech. Vol19 Wang F F Y ed. New York: Academic Press, 1976. 331～364

146 Sagel C D, Winnubst A J A, Burggraaf A J, et al. Grain growth in ultrafine-grained Y-TZP ceramics J. Euro. Ceram. Soc, 1997, 17: 1133～1141

147 Theunissen G A A M, Winnubst A J A, Burggraaf A J. Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramics. J. Euro. Ceram. Soc, 1993, 11: 315～324

148 Hague D C, Mayo M J. Sinter-forging of nanocrystalline zirconia: II, simulation. J. Am. Ceram. Soc, 1999, 82 (3): 545～600

149 Matsu K, Horikoshi H, Ohmichi N. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. J. Am. Ceram. Soc, 2003, 86 (8): 1401～1408

150 李蔚，高濂，归林华等．纳米 Y-TZP 材料烧结过程晶粒生长的分析．无机材料学

报，2000，15（3）：536～540

151 Gedevanishvili S，Deevi S C. Processing of iron aluninides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route. Mater. Sci. Eng，2002，A325：163～176

152 Hagre D C，Mayo M J. Modeling densification during sinter-forging of yttria-partially-stabilized zirconia Mater. Sci. Engng A，1995，A204：83～89

153 Hagre D C，Mayo M J. Sinter-Forging of Nanocrystalline Zirconia：I，Experimental J. Am. Ceram. Soc，1997，80：149～156

154 Liao S C，Mayo W E，Pae K D，Theory of high pressure/low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO_2. Acta mater，1997，45：4027～4040

155 Kim H G，Kim K T. Densification behavior of nanocrystalline titania powder compact under high temperature. Acta mater，1999，47（13）：3561～3570

156 施剑林．固相烧结Ⅱ——粗化与致密化关系及物质传输途径．硅酸盐学报，1997，25（6）：657～667

157 高瑞平，李晓光，施剑林等．先进陶瓷物理与化学原理及技术．北京：科学出版社，2001.358～363

158 Murray P，et al. Ceramic fbbrication process. New York：Ed. W. D. Kingery，Wiley，1958.147

159 Ikeda O，Ohnuma I，Kainuma R. Phase equilibrium and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system. Intermatallics 2001，9：755～761

160 廖为鑫，解子章．粉末冶金过程热力学分析．北京：冶金工业出版社，1984.238～240

161 Brown W. F，Jr. and Srawley J. E. Plane strain crack toughness testing of high strength metallic materials，ASTES. Philadelphia：T. P. 410，ASTM，1966

162 周玉，雷廷权．陶瓷材料学．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1995.343

163 Lange F F. Transformation toughening Part 1. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. J. Mater. Sci，1982，17：225～234

164 Swain M V. Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol% Y-TZP ceramic. J. Mater. Sci. Lett，1986，5：1159～1162

165 陈国良，林均品．有序金属间化合物结构材料．北京：冶金工业出版社，1999.252

166 金格瑞 W D. 陶瓷导论．清华大学译．北京：中国建筑工业出版社，1982.461

167 Wang C M. Microstructure development of Si_3N_4-TiN composites prepared by in-situ composting. J. Mater. Sci，1995，30：3222～3230

168 刘志林，李志林，刘伟东．界面电子结构与界面性能．北京：科学出版社，2002

169 张瑞林著．固体与分子经验电子理论．长春：吉林科学技术出版社，1993

170 龚红宇．纳微米 Fe_3Al/Al_2O_3 复合材料的制备及研究：[博士论文]．济南：山东工业大学，2002

171 CHENG K J，CHENG S Y. The application of the theory of YU Rui-huang and TFD model in design of materials. Advance in Natural Science，1993，3（5）：47

172 陈华辉，邓海金．现代复合材料．北京：中国物质出版社，1998：79～80
173 Fahmy A A and Ragai A. N. Thermal expansion of two-phase solids, J. Appl. Phys., 1970, 41 (13): 5108～5111
174 Rayleigh L. On the influence of Obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, Philos. Mag, 1892, 34: 481～502
175 Evans A G, Heuer A H. Review-transformation toughening in ceramics: martensitic transformations in crack-tip stress fields. J. Am. Ceram. Soc, 1980, 63 (5～6): 241～248
176 Rühle M, Claussen N, Heuer A H. Transformation and microcrack toughening as complementary process in ZrO_2-toughened Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (3): 208～212
177 McMeeking R, Evans A G. Mechanics of transformation toughening in brittle materials. J. Am. Ceram. Soc, 1982, 65: 242～250
178 Evans A G, Cannon R N. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. Acta Mettall, 1986, 34: 761～800
179 Becher P F, Swain M V. Grain-size-dependant transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia. J. Am. Ceram. Soc, 1992, 75: 493～502
180 Bannister M, Shercliff H, Bao G, Zok F. Toughening in brittle systems by ductile bridging ligaments. Acta Metall. Mater, 1992, 40 (7): 1531～1537
181 Hoffman M, Fiedler B, Emmel T, et al. Fracture behavior in metal fiber reinforced ceramics. Acta Mater, 1997, 45 (9): 3609～3623
182 Raddatz O, Schneider G A, Claussen N. Modeling of R-curve behavior in ceramic/metal composites. Acta Mater, 1998, 46 (18): 6381～6395
183 Fett T. Evaluation of the bridging relation from crack-opening displacement measurements by use of the weight function. J. Am. Ceram. Soc, 1995, 78 (4): 945～948
184 Raddatz O, Schneider G A, Mackens W, et al. Bridging stresses and R-curves in ceramic/metal composites. J. Eur. Ceram. Soc, 2000, 20: 2251～2273
185 Garvie R C, Nicholson P S. Phase analysis in ziconia systems. J Am Ceram. Soc, 1972, 55 (6): 303～309
186 Marshall D. B, Shaw D. C, Dauskardt R. H. Crack-tip transformation zones in toughened ziconia. J Am Ceram. Soc, 1990, 73: 2659～2666
187 关振铎，李淑琴，杨征．Si_3N_4-TiN/BN层状陶瓷材料阻力曲线及其增韧机制的研究．硅酸盐学报，2001, 29 (1): 8～12
188 Marshall D B. J. Am. Ceram. Soc, 1986, 69 (3): 171～173
189 Krause R F. Rising Fracture Toughness From the Bending Strength of Indented Alumina Beams. J. Am. Soc, 1988, 71 (5): 338～343
190 Marshall D B, Lawn B R, Chantikul P. Residual stress effects in sharp contact cracking - Ⅱ. Strength degradation. J Mater Sci, 1979, 14: 2225～2232
191 Fett T, Muna D. Stress intensity factors and weight functions. Southampiton: Com-

putational Mechanics Publications, 1997

192 Li C W, Lee D J, Lui S C. R-curve behavior and strength for in-situ reinforced silicon nitrides with different microstrctures. J Am Ceram. Soc, 1992, 75 (7), 1777～1785

193 张长瑞. 陶瓷基复合材料. 长沙：国防科技大学出版社, 2001. 93～95

194 Sigl S L, Mataga P A, Dalgleish B J, et al. On the toughness on brittle materials reinforcement with a ductile phase. Acta Metall, 1988, 36 (4): 945～953

195 Flinn B D, Ruhle M, Evans A G. Toughening in composites of Al_2O_3 reinforced with Al. Acta Metall, 1989, 37 (11): 3001～3006

196 Nageswaran R, Dinesh K S. Rising crack-growth-resistance (R-curve) behavior of toughened alumina and silicon nitride. J Am Ceram. Soc, 1991, 74 (10): 2634～2641

197 Xi J, Guan Z D. Investigation on characteristics of R-curve for engineering ceramics. Proceedings of The First China International Conference on High-Performance Ceramics. Beijing: Tsinghua Univ Press, 1998. 645～648

198 赵军，邓建新，艾兴. 晶须增韧陶瓷刀具材料的R曲线与增韧机制的关系. 无机材料学报, 1997, 12 (30): 341～345

199 Casellas D, Cumbrera F. L. On the transformation toughening of Y-ZrO_2 ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures. J Europ. Ceram. Soc, 2001, 21: 765～777

200 陈建平，席俊，关振铎. 陶瓷材料小裂纹阻力曲线拟合参数的研究. 硅酸盐学报, 1997, 25 (1): 35～41

201 Chen I W, Reyes Morel P. E. Implications of transformation plasticity in ZrO_2-containing ceramics: Ⅰ, Shear and Dilatation effect. J Am Ceram. Soc, 1986 (69): 181～189

202 Lange F. F. Transformation toughening Part 1. Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. J. Mater. Sci, 1982, 17: 225～234

203 孙庆平. 陶瓷基金属颗粒复合材料的本构关系及增韧效应分析. 复合材料学报, 1992, 9 (4): 33～37

204 Mataga P A. Deformation of crack-bridging ductile reinforcement in toughened brittle materials. Acta Metall, 1989, 37 (12): 3349～3359

205 Jose F B, Maicos D. Influence of the metal particle size on the crack growth resistance in mullite-molybdenum composites. J. Am. Ceram. Soc, 2002, 85 (11): 2778～2784

206 Deevi S. C, Sikka V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. Intermetallics, 1996, 40: 357～375

207 Sung R C, Jonathan A S, William A S. Estimation of crack closure stresses for in situ toughened silicon nitride with 8 wt% scandia. J. Am. Ceram. Soc, 1992, 75 (6): 1508～1511

208 Hsueh C H, Becher P F. Evaluation of bridging stress for R-curve behavior for non-transforming ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1988, 71 (5): c-234～237

209 Shi G C. Handbook of stress intensity factors. Bethlehem, PA: Lehigh university press, 1973

210 Hsueh C H, Becher P. Residual thermal stresses in ceramic composites. Part Ⅰ: with ellipsoidal inclusions. Mater. Sci. Eng, 1996, A212 (1): 22～26

211 Arsenault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion. Mater. Sci. Eng, 1986, 81: 175～180

212 Arsenault R J, Wu S B. The strength differential and bauschinger effects in SiC-Al composites. Mater. Sci. Eng, 1987, 96: 77～82

213 Selsing J. Internal stress in ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1961, 44 (8): 419～421

214 Taya M, Hayashi S. Toughening of a particulate reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. J. Am. Ceram. Soc, 1990, 73 (5): 1382～1391

215 王宏志，高濂，郭景坤．Al_2O_3-SiC 纳米复合陶瓷中的残余应力分析．中国科学(E辑)，1999，29 (3)：200～205

216 许崇海等．多相复合陶瓷刀具材料残余应力的有限元模拟．复合材料学报，2001，18 (3)：91～96

217 赵宏，金宗哲．颗粒增强复相陶瓷残余应力和增韧机制分析．硅酸盐学报，1996，24 (5)：491～495

218 哈宽富．金属力学性质的微观理论．北京：科学出版社，1991.364

219 Wei Jian fen, et al. The strengthening mechanism of particle reinforced pure aluminium composites. Rare metal Materials and Engineering, 1994, 23 (3): 17～22

220 谢希文，路若英．金属学原理，北京：航空工业出版社，1989.219

221 毛小南，周廉，曾泉浦等．TiCp 颗粒增强钛基复合材料的强化机理研究．稀有金属材料与工程，2000，6 (29)：378～381

222 Hu G X, Chen S P, Wu X H, Chen X F. J. Mater Res, 1991, 6: 957

223 杨晓云，贺连龙，周兰章等．热压 NiAl 纳米晶体材料的 HREM 观察及 EDS 分析．金属学报，2000，36 (9)：907～912

224 黄孝瑛，候耀永，李理．电子衍衬分析原理与图谱．济南：山东科学技术出版社，2005.67～69

225 张清纯．陶瓷材料的力学性能．北京：科学出版社，1987.274～309

226 Lutz H E, Swain M. V, Claussen N. Thermal shock behavior of duplex ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1991, 74 (1): 19～24

227 Hasselman D P H. Unified theory of thermal shock fracture initiation, crack propagation in brittle ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1969, 52 (6): 600～604

228 Hasselman D P H. Severe thermal environments figures of merit for thermal shock resistance of high temperature brittle materials. Ceramurgia Int, 1978, 4: 147～151

229 Swain M V. R-curve behavior and thermal shock resistance of ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1990, 73 (3): 621～628

230 Aldridge M, Yeomans J. Thermal shock behavior of iron-particle-tougheded alumina. J. Am. Ceram. Soc, 2001, 84 (3): 603～607

231 Sbaizer O, Pezzotti G. Influence of molybdenum particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics. Mater Sci Eng, 2003, A343: 273～281

232 Tancret F, Osterstock F. The Vickers indentation technique used to evaluate thermal shock resistance of brittle materials. Scripta Mater, 1997, 37: 443～447

233 Tancret F, Monot I, Osterstock F. Toughness and thermal shock resistance of $Y_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ composite superconductors containing Y_2BaCuO_5 or Ag particles. Mater. Sci. Eng, 2001, A298: 268～283

234 Andersson T, Rowdliffe D. J. Indentation thermal shock test for ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1996, 79 (6): 1509～1514

235 Fargas G, Casellas D, Llanes L, Anglada M. Thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia with palmqvist indentation cracks. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23: 107～114

236 Pettersson P, Johnsson M, Shen Z. Parameters for measuring the thermal shock of ceramic materials with an indentation-quench method. J. Eur. Ceram. Soc, 2002, 22: 1883～1889

237 Pettersson P, Shen Z, Johnsson M, Nygren M. Thermal shock properties of β-sialon ceramics. J. Eur. Ceram. Soc, 2002, 22: 1357～1365

238 Saādaoui M, Fantozzi G. Crack growth resistance under thermal shock loading of alumina. Mater. Sci. Eng, 1998, A247: 142～151

239 Santi M, Steve G. R. Thermal shock resistance of sintered alumina/silicon carbide nanocomposites evaluated by indentation techniques. J. Am. Ceram. Soc, 2002, 85 (8): 1971～1978

240 Pettersson P, Shen Z. Thermal shock resistance of α/β-sialon ceramic composites. J. Eur. Ceram. Soc, 2001, 21: 999-1005

241 Kim Y, Lee W. J, Case E. D. The measurement of the surface heat transfer coefficient for ceramics quenched into a water bath. Mater. Sci. Eng, 1991, A145: L7～L11

242 Collin M, Rowcliffe D. Analysis and prediction of thermal shock in brittle materials. Acta Materialia, 2000, 48: 1655～1665

243 I. M. Shitsuka, T. Sato, T. Endo. Grain-size dependence of thermal-shock resistance of Yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (8): 2523～2525

244 张清纯，俞向东．Al-Y-TZP 陶瓷的抗热震行为与相变的关系．无机材料学报，1991，6 (2)：177～183

245 Jin Z H, Batta R C. Influence of molybdenum particles on thermal shock resistance of alumina matrix ceramics. Eng. Fract. Mech, 1999, 62: 339～350